

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告
期中進度報告

生物可分解塑膠 PHBV/PCL 聚摻合物之形態結構以及加工
性質研究(III)

計畫類別： 個別型計畫 ☒ 整合型計畫

計畫編號：NSC 92 - 2621 - Z - 032 - 002-

執行期間： 92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

計畫主持人：林國賡

共同主持人：

計畫參與人員：吳于成

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究
計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢
涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公
開查詢

執行單位：淡江大學化學工程與材料工程學系

中 華 民 國 93 年 12 月 01 日

摘要：

本報告主要研究生物可分解塑膠 PHA 之改質及其加工性質研究，以熔融混煉法與共溶劑法製備 PHBV/PCL、PHB/PCL、PHBV/PEO 之聚摻合物。以 SEM 觀察聚摻合物相形態。本研究並以 GPC 量測材料經過不同加工程序後之分子量的影響，以 TGA 測定複材之熱裂解溫度(T_d)，DMA 測定複材之玻璃轉移溫度(T_g)及固態機械性質、DSC 觀察聚摻合物的玻璃轉移溫度與結晶度的變化。結果發現 PHBV/PCL 與 PHB/PCL 聚摻合物為不相容性系統，而 PHBV/PEO 為部分相容性系統；並以拉力試驗機量測其抗張強度與斷裂拉伸率。最後以平板式流變儀來量測其熔融動態與穩態流變性質，綜合以上各種測試的結果，探討其相互關係。

關鍵詞：生物可分解塑膠，加工性質，流變性質

Modification of the biodegradable plastics PHA and the effects on its physical properties

Abstract

In this research, we aimed at blending poly(3-hydroxybutyric acid-co-hydroxyvaleric acid) (PHBV) or poly(3-hydroxybutyric acid) (PHB) with poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(ethylene oxide) (PEO), respectively by melt mixing and solution mixing to obtain materials with better physical properties and processability. Their structures (morphology) were characterized by the scanning electron microscopy.

Thermal degradation behavior and dynamic mechanical properties of composites were analyzed by thermal gravimetric analysis and dynamic mechanical analysis, the glass transition temperature T_g and the degree of crystallization of the blends were observed by differential scanning calorimetry. The results indicated that the blends of PHBV/PCL and PHB/PCL are incompatible, whereas PHBV/PEO is partially compatible. The rheological properties were measured by using a plate-plate rheometer, and the tensile strength was measured with a tensile tester. To sum up, it seems to be possible to improve the thermal, mechanical properties and the processability of PHA by blend with another biodegradable polymer PCL or PEO.

Key Word : Polymer blend、biodegradable、PHA、Rheology、Compatibility

總目錄

中文摘要

英文摘要

總目錄

圖目錄

表目錄

第一章、緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	5
第二章、文獻回顧	7
2.1 聚摻合物的相容性質	7
2.2 高分子聚摻合物的製備	8
2.3 高分子摻合物研究方法	9
2.4 生物可分解塑膠聚摻合物文獻回顧	11
2.5 生物分解性塑膠	15
2.5.1 生物分解性塑膠沿革	16
2.5.2 生物分解性塑膠種類	18
2.5.3 PHB 與 PHBV 之簡介	20
2.5.4 生物分解性塑膠應用與市場概況	24
第三章、理論基礎	27
3.1 聚摻合物的相容性質	27
3.2 聚摻合物熱力學原理與混合物的相圖	30
3.3 流變學原理	32
3.3.1 摻合體之流變行為	32

第四章、實驗	36
4.1 實驗材料	36
4.2 實驗儀器	37
4.3 PHB(V)聚摻合物系列	40
4.3.1 PHB(V)聚摻合物的製備	40
4.4 材料測試與分析	40
第五章、結果與討論	46
5.1 聚摻合物相容性探討	46
5.2. DSC 熱分析探討	58
5.3 聚摻物流變性質分析	65
5.3.1 聚摻合物之時間掃描	65
5.3.2 加工條件對分子量的影響	71
5.3.3 振幅掃描	74
5.3.4 頻率掃描	77
5.3.5 聚摻合物之穩態剪切黏度	83
5.3.5.1 不同比例摻合物對黏度的影響	83
5.3.5.2 聚摻合物剪切黏度之加成定律	84
5.4TGA 熱重損失分析	90
5.5DMA 動態機械性質分析	94
5.6 機械性質之拉伸測試	99
第六章、結論與建議	106
第七章、參考文獻	108

圖目錄

圖 2-1 塑膠的分解機構.....	18
圖3-1 兩種不同高分子(分別以實線及虛線表示)聚摻合物的互溶程度：(A)互溶性；(B)不互溶性；(C)部分互溶性.....	29
圖3-2 零剪率黏度對組成的曲線圖(a) 黏度隨組成單調遞增 (b) 黏度與組成呈S形曲線 (c) 黏度趨向最小值 (d) 黏度趨近最大值.....	35
圖 4-1 PHB(V)聚摻合物製備之流程與分析.....	45
圖 5-1 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖.....	49
圖 5-2 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖.....	50
圖 5-3 PHBV70/PCL30 之淬斷面 SEM ($\times 5,000$).....	51
圖 5-4 PHBV50/PCL50 之淬斷面 SEM ($\times 5,000$).....	51
圖 5-5 PHB70/PCL30 之淬斷面 SEM ($\times 1,000$).....	52
圖 5-6 PHB50/PCL50 之淬斷面 SEM ($\times 500$).....	52
圖 5-7 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 DMA 圖($\tan \delta$ v.s. Temperature)....	53
圖 5-8 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 DMA 圖($\tan \delta$ v.s. Temperature).....	53
圖 5-9 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖(solution blending)...	54
圖 5-10 以熔融混煉法製備之 PHBV70/PEO30 之淬斷面 SEM ($\times 5,000$).....	55
圖 5-11 以熔融混煉法製備之 PHBV50/PEO50 之淬斷面 SEM ($\times 5,000$).....	55
圖 5-12 以共溶劑法製備之 PHBV70/PEO30 之淬斷面 SEM ($\times 20,000$).....	56
圖 5-13 以共溶劑法製備之 PHBV70/PEO30 之淬斷面 SEM ($\times 20,000$).....	56
圖 5-14 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 DMA 圖($\tan \delta$ v.s. Temperature) (solution blending).....	57
圖 5-15 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖.....	60
圖 5-16 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖.....	60
圖 5-17 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖 (solution blending).....	61
圖 5-18 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖.....	67
圖 5-19 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 170 之時間掃描圖.....	67
圖 5-20 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 175 之時間掃描圖.....	68
圖 5-21 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物溫度 175 之時間掃描圖.....	68
圖 5-22 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物溫度 180 之時間掃描圖.....	69
圖 5-23 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖 (melt blending).....	69

圖 5-24 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖 (solution blending).....	70
圖 5-25 不同製程之 PEO 時間掃描比較圖(solution blending).....	70
圖 5-26 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之振幅掃描圖.....	75
圖 5-27 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之振幅掃描圖.....	75
圖 5-28 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之振幅掃描(solution blending).....	76
圖 5-29 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s.).....	78
圖 5-30 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s.).....	78
圖 5-31 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'').....	79
圖 5-32 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s.).....	79
圖 5-33 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s.).....	80
圖 5-34 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'').....	80
圖 5-35 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s.) (solution blending).....	81
圖 5-36 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s.)(solution blending).....	81
圖 5-37 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'') (solution blending).....	82
圖 5-38 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之穩態剪切黏度.....	86
圖 5-39 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之穩態剪切黏度.....	86
圖 5-40 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之穩態剪切黏度(melt blending).....	87
圖 5-41 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之穩態剪切黏度(solution blending).....	87
圖 5-42 PHBV/PCL 聚摻合物之零剪率黏度對 PHBV 組成成分圖.....	88
圖 5-43 PHB/PCL 聚摻合物之零剪率黏度對 PHB 組成成分圖.....	88
圖 5-44 PHBV/PEO 聚摻合物之零剪率黏度對 PHBV 組成成分圖 (solution blending).....	89
圖 5-45 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 TGA 圖.....	91
圖 5-46 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 TGA 圖.....	91
圖 5-47 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 TGA 圖(melt blending).....	92
圖 5-48 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 TGA 圖(solution blending).....	92
圖 5-49 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 DMA 圖 (Storage Modulus v.s. Temperature).....	96
圖 5-50 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 DMA 圖 (Storage Modulus v.s. Temperature).....	96
圖 5-51 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 DMA 圖	

(Storage Modulus v.s. Temperature) (solution blending).....	97
圖 5-52 PHBV/PCL 聚摻合物之抗張強度對 PHBV 組成成分圖.....	104
圖 5-53 PHBV/PCL 聚摻合物之抗張強度對 PHB 組成成分圖.....	104
圖 5-54 PHBV/PEO 聚摻合物之抗張強度對 PHBV 組成成分圖 (solution blending).....	105

表目錄

表 5-1 不同比例 PHBV/PCL 之 T_g 、 T_m 與 H_f	62
表 5-2 不同比例 PHBV/PCL 之結晶度.....	62
表 5-3 不同比例 PHB/PCL 之 T_g 、 T_m 與 H_f	63
表 5-4 不同比例 PHB/PCL 之結晶度.....	63
表 5-5 不同比例 PHBV/PEO 之 T_g 、 T_m 與 H_f	64
表 5-6 不同比例 PHBV/PEO 之結晶度.....	64
表 5-7 不同程序處理對 PHBV 分子量的影響.....	73
表 5-8 不同製程對 PEO 分子量的影響.....	73
表 5-9 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之第一段 T_d	93
表 5-10 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之第一段 T_d	93
表 5-11 PHBV/PCL 不同比例聚摻合物於 25 之 Storage modulus 比較.....	98
表 5-12 PHB/PCL 不同比例聚摻合物於 25 之 Storage modulus 比較.....	98
表 5-13 PHBV/PEO 不同比例聚摻合物於 25 之 Storage modulus 比較 (solution blending).....	98
表 5-14 不同比例 PHBV/PCL 之拉昇強度與斷裂拉伸率.....	102
表 5-15 不同比例 PHB/PCL 之拉昇強度與斷裂拉伸率.....	102
表 5-16 不同比例 PHBV/PEO 之拉昇強度與斷裂拉伸率(melt blending).....	103
表 5-17 不同比例 PHBV/PEO 之拉昇強度與斷裂拉伸率(solution blending)...	103

第一章、緒論

1.1 前言

材料是人類文明發展的重要指標，亦是人類賴以生存的物質基礎。而材料包含金屬材料、無機非金屬材料(包括陶瓷、玻璃、水泥、人造晶體等)和有機高分子材料。每一種材料都有其特殊的用途及其功能，其中有機高分子材料是目前在工業界中最被廣泛使用的。有機高分子材料含括了許多的優點，例如光透明性、抗銹蝕、優良的電絕緣性、輕便、易加工、韌度及脆度皆可控制，且具有一定的強度。而近年來科技日益發達，高分子工業蓬勃發展，使得塑膠製品日新月異且廣泛應用於科技、汽車、醫學、日常用品等，改善人類生活上許多便利。而到 1980 年代塑膠的使用已經超過 20,000 噸，而塑膠的製成是以石油為基質，雖然在應用上有很多的便利性和低成本的優點，但也因一般的傳統合成塑膠有 ” 永不朽壞 ” 的缺點，而造成莫大的環保問題。所以生物可分解性塑膠的重要性更趨明顯了。甚至政府明文規定於民國 92 年 1 月 1 日起，全國包括百貨公司及購物中心、連鎖便利超商、量販店、超級市場、連鎖速食業及有店面的餐飲業等六大行業開始實施購物用塑膠袋及塑膠類免洗餐具限用政策，若真必須使用塑膠袋需以付費的方式購買。這更顯示了政府配合全球綠色高科技發展趨勢及環境永續發展的決心。我們可由永續性、生態效益與價格競

爭優勢等觀點比較傳統塑膠與生物可分解性塑膠材料之優劣：

(1).永續性：

1.傳統塑膠以石油為基質而產生的，而石油產生的週期必須幾萬年，因此石油終究會枯竭。

2.生物可分解性塑膠材料的製成是以天然的生物材料為基質，例如：微生物、植物與動物等。生物可分解性材料於使用後，可用堆肥的方式回歸於大自然，滋養微生物、植物與動物，所以原料來源可源源不斷的重複取得，符合永續性的原則。

(2).生態效益：

生物可分解性塑膠材料以天然資源為原料，但使用後可再回歸大自然，使天然資源重複使用循環不息，且不會造成環境的污染。而傳統塑膠有永不朽壞的特性，使得其會造成環境上的破壞。

(3).價格競爭優勢：

現階段雖然生物可分解性塑膠材料的價格比傳統合成塑膠高出許多。但由於全球石油存量逐漸減少，所以傳統塑膠材料的價格在未來只增不減，產業發展也已達飽和狀態；反之，生物可分解性塑膠的原料取得不受限制，且為萌芽的階

段，綠色行銷的趨勢，可預知材料本身的價格只減不增。【1】

生物分解性塑膠為一種高分子材料並具有一般塑膠功能,而且使用後在自然界受到細菌、黴菌、藻類等微生物的作用,能逐漸分解成二氧化碳、水及其他無害物質,不致對於人類唯一的地球村帶來污染,而使塑膠對於環境的衝擊性能儘量降低,使塑膠材料的成長與環境保護工作並駕齊驅【2】。然而生物分解性塑膠本身的物理性質、熱性質與機械性質只有一定程度的大小，則應用上可能會受到許多的限制，因此利用生物分解性塑膠為主體，進一步的加以改質成新的高分子材料勢必可行的。

改質高分子材料方面，可大致分為二種模式。一種是傳統化學合成的方法，利用改變其不同化學結構的單體，再合成出符合特殊性質需求的新高分子材料，但是利用合成方式來製作新的高分子材料，通常需花費甚多的人力與精神，再加上所耗的成本相當龐大，被開發出來的高分子材料也不見得能完全掌握其官能基結構以及特性，亦無法達到預期的實用效果，不僅時效緩慢無法配合市場需求的速度，更不符合經濟效益；另一種則為複合材料。複合材料係指兩種或兩種以上不同的材料【3】，以微觀或宏觀形式結合在一起的多組分多相結構的材料，並且具備了個別組成成分性質特徵，並常常可以發揮其截長補短的優點，進而製成另一種新的材料。它主要由分散相(Disperse Phase)

及連續相(Continuous Phase)所構成。複合材料其分類大致可以分為以下幾種類型【4】。發泡體(foam)，其組成的物質是聚合物和用以發泡的氣體；橡膠複合材料，一般常常會於橡膠中加入碳黑來補強其強度；纖維強化塑膠，指塑膠中加入玻璃纖維來提高其一些物理性質及機械性質；聚摻合物(polymer blends)，在種類有限的高分子材料下，把兩種不同性質的高分子材料以物理或是化學方法進行混摻達到截長補短的技术被發展出來而較常為工業界所使用；另外一般高分子中常加入無機材料來補強，如黏土、玻璃纖維、金屬、碳酸鈣、滑石粉等，作為填充物或補強劑，主要是為了降低材料的成本或增加其特定性質【5】。補強後的高分子材料之物性與其無機物分散程度有很大的關連，即分散性越佳則物性越佳。

本研究選用具生物可分解性的Polyhydroxybutyrate(PHB)聚羥基丁酸酯與Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) 聚羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物為主體，並利用機械式熔融混煉與共溶劑法製備PHBV/ Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)與PHB/PCL高分子聚摻合物。而這個方法在後面將會更加詳細的介紹。

1.2 研究動機

PHAs(Polyhydroxyalkanoates)為一種生物可分解塑膠，對於環境的保護與永續發展有非常大的幫助。但 PHA 本身的物理性質、熱性質、機械性質與加工性質有一程度的優缺點，應用上可能會受到許多的限制，因此選擇以複合材料方向來進行研發它勢必可行的。

複合材料是為了達到單一材料所無法達成的性質而設計的新材料。就高分子摻合而言，摻合物中的組成、加工、結構、本身的物性與相容性之間的關係，深切的影響到其摻和後的性質；也唯有在瞭解這些關係後才能有效地製造與運用高分子摻合物。目前可運用於改善如下之特性【6】：

- (1) 耐衝擊性(impact resistance)
- (2) 耐候性(weather resistance)
- (3) 加工性(processibility)
- (4) 耐化學藥品性(chemical resistance)
- (5) 透氣性(gas permeability)
- (6) 熱安定性(thermal stability)
- (7) 透明性 (transparency)

本實驗以 PHAs 中的 PHB 與 PHBV 為主體，因為 PHB 具高結晶且抗張强度高，但固態性質較硬脆、低斷裂拉昇率與耐衝擊強度差；

PHBV 一樣具高結晶固態性質較柔軟，但斷裂拉昇率低與耐衝擊強度差且抗張強度較 PHB 低。而且 PHB 與 PHBV 二者熔點皆高、黏度亦高且遇熱容易降解，所以其加工溫度範圍非常的狹窄，加工性不佳【7-9】，所以本研究利用熔融混煉法與共溶劑法製備 PHBV/PCL、PHB/PCL 與 PHBV/PEO，試圖去改善其物理性質、機械性質與加工性質，並尋找出最佳的加工條件。

第二章、文獻回顧

2.1 聚摻合物的相容性質

聚摻合體是指兩種或兩種以上的聚合物或共聚合物，經由溶劑或熔融的方式混合而成，而其混合的效果或互容的程度，正影響著摻合物的物理性質甚至其實用性，所以高分子聚摻合物的相容性質的研究是很重要的。一般而言聚摻合體的相容性質依其形態有下列三種情況：【10-11】

- (1) 互溶性(miscible)聚摻合系統
- (2) 部分互溶性(partially miscible)聚摻合系統
- (3) 不互溶性(immiscible)聚摻合系統

上述三種系統在下一章有更詳細的介紹。然而對工業界來說，聚摻合物必須具備有下列五種優點，並可大幅縮減因合成以及聚合所花費的時間及成本【12】：

- (1) 在合理的價格下有較高的使用功能。
- (2) 隨著市場的需求可調整其適用性。
- (3) 可擴充較昂貴高分子材料的用途
- (4) 便於回收再利用於其他應用方面。
- (5) 藉由特定的加工可產生特定的產品。

然而對學術界來說，兩種高分子因摻合所造成之熱力學、流變

學、形態學以及機械性質等變化亦是值得深入研究的課題。

2.2 高分子聚摻合物的製備

聚摻合技術是將兩種或兩種以上的高分子材料，藉由物理或化學的方式將其摻混合而形成一種新的高分子材料，隨著材料的性質及應用範圍的不同，聚摻合的加工方式也有不同的選擇，較常為工業上廣泛使用的有下列四種方法：

(1) 機械式熔融摻合(mechanical melt blending)

由於此種方式具有簡便以及實用性，因此在工業上使用可以大量生產。通常使用的機器有押出機(extruder)、混煉機(compounder)、混合機(internal mixer)、捏合機(kneader)和滾筒機(roll miller)等等。這種方法不需加入其他外來物，如溶劑，又因方法簡單，只要小心控制摻合物溫度及適當的摻合時間，混煉後經由適當的方法冷卻、固化，則可得分散性良好的摻合物，在經濟考量下是較有效的方法，不過需注意避免兩種成分在熔融態，因高剪切率及高溫下可能造成裂解。

(2) 機械式化學摻合(mechanical chemical blending)

在特定的溫度、應力以及某些物種存在的情況下，聚摻合系統的組成份間會有化學反應的發生，因此我們可以利用這個性質來進行摻合的工作，如聚酯類(polyesters)可以在押出機內進行酯交換

(transesterification)反應。

(3) 溶液摻合(solution blending)

對於不互溶的聚摻合系統，可以選擇利用溶劑來進行摻合，通常會用在粉末狀(powder)的材料上。適當的溶劑可以讓兩種材料均勻的混合在一起，同時也可以藉此促進分子鏈間的糾纏程度。此種方法最大的缺點就是溶劑無法完全去除，對聚摻合物會形成某種程度上的污染進而影響其性質。

(4) 乳交摻合(latex blending)

這些方法皆可視摻合系統之需要而適當的選擇使用，在本研究中皆採用機械式熔融摻合。

2.3 高分子摻合物研究方法

在分子摻合物的領域中，最受關注的是相容程度與相的型態，也就是呈現單相或多相行為。一般而言，最簡單的方法是由玻璃轉移溫度判斷，相容性佳者具有單一玻璃轉移溫度。近年來摻合物中結晶相的結晶動力學與形態學亦被大量報導。研究分子摻合物有特定分析方法，常用的研究方法分類如下【13】：

(1) 單相或多相

1. 透明度測定，如光散射法(light scattering)
2. 玻璃轉移溫度

- a. 熱分析法：DSC、DTA、TMA、TOA
 - b. 機械鬆弛分析(DMA)
 - c. 介電鬆弛分析(DEA)
 - d. 體積變化測定法
3. 顯微鏡觀測法
- a. 相對比(phase contrast)
 - b. 電子顯微鏡(SEM、TEM)
4. 擴散與穿透度量測法(diffusion、 permeability)
5. 激發螢光分析法(excimer fluorescence)
6. 流變分析法(rheological response)
- (2) 平衡相的組成
- 1. 核磁共振法(NMR)
 - 2. 玻璃轉移溫度量測，如(1)所述
- (3) 熱力學參數(thermodynamics parameters)
- 1. 逆向氣體色層分析法(inverse GC)
 - 2. 蒸汽吸收法(vapor sorption)
 - 3. 中子散射法(neutron scattering)
 - 4. 熔點下降法
 - 5. 混合熱分析

6. 三相行為量測(polymer 1 + polymer 2 + solvent)

(4) 結晶相形態

1. 偏光顯微鏡(POM)

2. 小角度X 光散射(SAXS)

上述各個實驗方法其所量測的範圍並不一致，有些可偵測到奈米級甚至更小，如NMR，有些僅到微米級，如POM。不同的範圍所能得到的資訊並不相同，要使用何種實驗方式，則需視目的而定。

2.4生物可分解塑膠聚摻合物文獻回顧

1988年M. Avella...等人【14】，探討了PHB/PEO的相行為、熱分析與結晶行為。由DSC的分析結果指出PHB/PEO為一相容性的系統；而PHB的結晶溫度(T_c)隨著PEO的量加入呈現線性遞減；而在phase crystallinity of PEO則會隨著PHB量的加入而呈現線性遞減，但phase crystallinity of PHB則影響不大。同時利用POM觀察了PHB隨PEO量加入的量之晶球的變化。

1989年P. Greco...等人【15】，研究 PHB/PVAc與PHB/EPR的結晶行為與熱性質。由熱性質的分析指出PHB/PVAc為一相容性系統；而PHB/EPR為一非相容性系統。在結晶行為方面，指出crystallinity of PHB phase皆不會隨著PVAc與EPR的加入量多寡而有所改變；但overall blend crystallinity($X_c(\text{blend})$)則皆會隨著PVAc與EPR的加入量

多寡而降低。

1993年N. Lotti...等人【16】，利用DSC的方式觀察PHB/PMMA與PHB/poly(cyclohexyl methacrylate)(PCHMA)的相容性行為；研究指出PHB/PMMA系統，在PHB含量低於30%時系統為相容性系統，而含量超過30%時系統為非相容性系統。而PHB/PCHMA在任何組成成分內皆為非相容系統。

1993年E. D. Paglia等人【17】，研究PHB/poly(epichlorohydrin)(PECH)的結晶行為與熱性質。由DSC測得PHB/PECH在任何成份組成下皆只有一個 T_g 的產生，並符合Fox equation，指出系統為相容性系統。

1994年張連來...等人【18】，首先探討了PHB/PCL與PHB/PCL-b-PEG的相容性與結晶行為。由SEM圖觀察發現，PHB/PCL有很明顯的連續相與分散相的產生，並指出此系統為非相容性系統；但PHB/PCL-b-PEG的相圖發現有interlock的情形產生。作者認為這此系統具有一定的相容性。在POM等溫結晶的行為方面，PHB的球晶會隨著PCL量的加入有被破壞的情形發生。

1995年H. J. Choi...等人【19】，探討了PHB/PEO的相容性與流變性質間的關係。首先由SEM圖發現在任何比例下皆無明顯的分散相的產生這也更證實1988年M. Avella...等人說明PHB/PEO為相容性系

統【14】。在流變測試方面，PHB的模數與剪切黏度皆比PEO高，但PHB80/PEO20成份比例時系統有最大的模數與剪切黏度。這個情形作者則認為是因為PHB/PEO間的有強大的作用力影響著流變形為，這也跟PHB/PEO之間的相容性有一定的關係。

1998年P. Xing...【20】等人，探討PHB/P(VAc-co-VA)的相容性與結晶行為。由DSC分析結果得知PHB/P(VAc-co-VA9%)與PHB/P(VAc-co-VA15%)為一相容性的系統，但PHB/P(VAc-co-VA22%)則為一個非相容性的系統。PHB結晶行為不受P(VAc-co-VA9)加入量的多寡而有所影響。

1999年Mal-N. Kim等人【21】，探討PHB/PEVA與PHB/PEO的生物分解性與相容性之間的關係。實驗結果發現PHB/PEO與PHB/poly(ethylene-co 85wt.% vinyl acetate)(EVA85)是一個相容性的系統，但PHB/ poly(ethylene-co 70wt.% vinyl acetate)(EVA70)為一不相容性的系統。在生物分解性方面，發現PHB/PEVA85的分解程度很低，即使在PHB/PEVA85成份比例為95/5時分解程度也只能達到15%，而純PHB可達60%；PHB/PEVA70在同樣成份比例時可達30%。而PHB/PEO系統，生物分解程度受影響程度較小，但也會隨著PEO量的增加而遞減。

1999年J. Kim...等人【22】，研究合成脂肪族聚酯類synthetic

biodegradable aliphatic polyester(BDP)與PECH間的相容性。由DSC與DMA的分析結果發現，在BDP/PECH任何成份比例下皆只出現一個 T_g ，且 T_g 對組成成份做圖也符合Fox-equation；並且由SEM相圖觀察相行為並沒有明顯的分散相與連續相的產生，所以作者指出BDP/PECH為相容性系統。

2000年T. K. Shin...等人【23】，研究脂肪族聚酯類BDP/PVAc的相容性。由DSC分析結果發現，BDP/PVAc在任何的成份比例下皆有二個 T_g 的產生，且由SEM相圖觀察也發現有連續相與分散相的產生，所以指出BDP/PVAc為非相容性系統。流變測試，發現剪切黏度隨PVAc加入量越多而增大；機械性質方面，在BDP含量90%時有最大抗張強度與斷裂拉昇率。

2001年X.Shuai...等人【24】，探討isotactic-PHB/PCL-b-PEG與atactic-PHB/PCL-b-PEG的相容性。首先是利用 ϵ -caprolactone、PEG與stannous() octoate置入反應器內恆溫115 24hr以製備PCL-b-PEG；再利用溶液法(溶劑氯仿)製備PHB/PCL與PHB/PCL-b-PEG薄膜。由DSC結果發現二系統皆有二個 T_g 的產生，但atactic-PHB/PCL-b-PEG的 T_g 隨PCL-b-PEG加入越多而越低，在成份組成為PHB30/PCL-b-PEG70時 T_g 由0.6 降至-19，DMA也有類似的結果。這也應證了atactic-PHB/PCL-b-PEG具有一定的相容性。

2002年M. J. K. Chee...等人【25】，利用黏度計測得PHB/PEO與PHB/PCL摻和系統的極限黏度並求得實驗K值，並利用Huggins equation計算求得理想Huggins coefficient(K_{id})與實驗所得K值的差值得K。理論當 $K > 0$ 時系統為相容性系統； $K < 0$ 時系統為非相容性系統。由實驗結果得知，PHB/PEO系統的 $K > 0$ ，為相容性系統；而PHB/PCL $K < 0$ ，為非相容性系統。這種方法所得的相容性也與文獻相同。

2.5生物分解性塑膠

生物分解性塑膠(Biodegradable Plastics)又稱生物可分解材料、綠色塑膠(Green Plastics)、生物高分子聚合物(Bio-Polymer)。其優點為【1】：

- (1) 材料天然、無毒。
- (2) 使用任何廢棄物處理方式(如焚化、掩埋、回收、堆肥)皆不會對環境造成任何衝擊。
- (3) 具有類似傳統塑膠製品之物性，使用方法相同。
- (4) 丟棄後，經由堆肥或掩埋即可分解。

目前生物分解性塑膠，在全世界並無公認的標準定義，根據：

- (1) 美國材料測試協會(ASTM)：
 - (a) 生物分解性塑膠 - 可被自然界存在之微生物分解的塑膠。
 - (b) 分解性塑膠 - 在特定環境下其化學結構產生變化之塑膠，且

隨之產生之質量損失可用標準測試方法測之。

(2) 生物分解性塑膠協會(BPS)：

可被自然界中存在之微生物分解成低分子量化合物之塑膠、高分子量化合物或複合材料。

(3) 依據國際貿易暨工業部所指定之技術公告：

生物分解性塑膠製造技術，是指一種可被自然界普遍存在之微生物分解成無機物質之塑膠的製造技術，此種塑膠可使用微生物合成、化學反應合成或使用天然高分子材料作為原料進行摻混而製得。依據上述共識，生物分解性塑膠可被定義為：一種高分子材料，使用時保有與傳統塑膠相同之功能，但使用後可被自然界存在之微生物分解成低分子量化合物，且將分解成二氧化碳、水及其他無害物質【26】。

2.5.1 生物分解性塑膠沿革

塑膠的分解機構依其分解因子可大略分為物理化學性分解、化學性分解及生物化學性分解，如圖 2-1 所示，在物理化學性分解方面如機械分解純粹以機械力量將天然橡膠的化學鏈結切斷，以降低其化學分子鏈，亦即降低其聚合度，以利後續的配料加工作業；超音波分解，利用超音波效果切斷高分子化學鏈，光分解利用光的能量使高分子化學鏈發生劣化現象；熱分解利用高熱能量，使塑膠產生斷鏈現象，可

產生石化原料，加水分解具有碳酸基(carboxyl group)的高分子材料，非常有加水分解為-COOH 及-OH 的傾向。在化學性分解上，如臭氧分解，不飽和化合物非常容易受到臭氧攻擊而分解，像某些橡膠材料具有不飽和鏈，其臭氧耐老化試驗特別受到使用者關注，氧化分解，如燃燒使高分子材料受到氧化劣化。但例如光裂解，碎劣崩解後殘留塑膠碎片，終因不能分解；而其他的分解機構在經濟的效益與分解後的殘餘效果的考量下也並不實際，所以以上的方法對減低環境污染的效益並不是非常好的。而近年來，生物可分解塑膠成為了眾家研究的重點。生物分解性塑膠的劣化機制是藉由細菌或酵素將塑膠材料分解為二氧化碳、水、蜂巢狀之多孔材質與鹽類，其劣化反應先是由微生物中的酵素先將分子量高的聚合物裂解成分子質較小的材料，進而被細菌分解消化吸收生成二氧化碳、水等基本物質。水溶解或水分解亦是劣化機構，生物分解性材質的劣化機構多由上述的一種或多種劣化機構進行分解反應。因由於它只需要掩埋於土壤理經一段時間及會慢慢的由細菌分解，在經濟效益上佔了極佳的優勢，且分解完後的剩餘的重量比例也比較佳。所以近年來歐美日對於分解性塑膠的研發都集中在生物分解性塑膠。

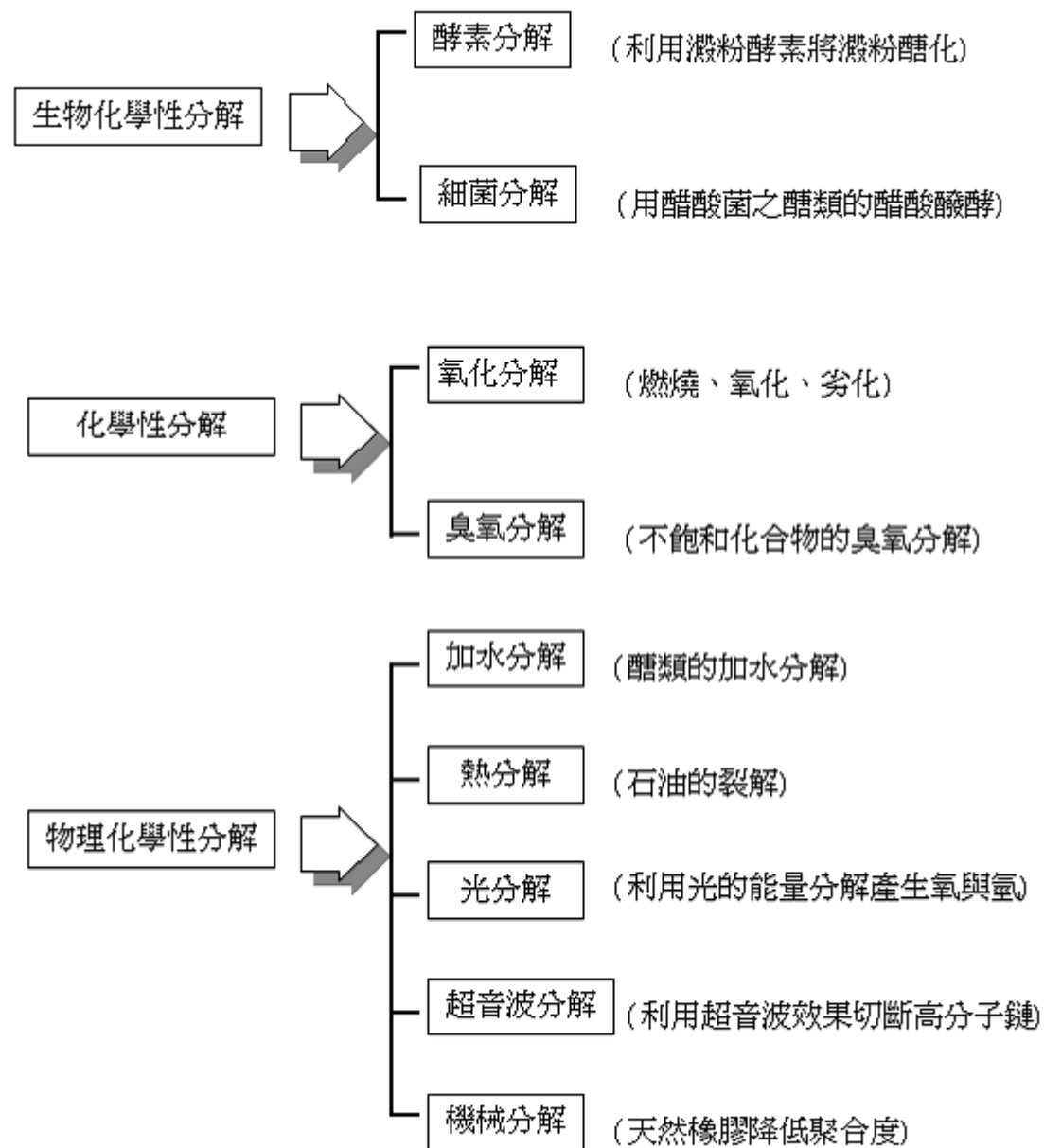


圖 2-1 塑膠的分解機構

2.5.2 生物分解性塑膠種類

生物分解性塑膠大致可以分為天然高分子(澱粉系)、微生物系、化學合成系等三種【27-29】。若從材料的年代來區隔，第一代產品出現在 80 年代，典型的代表產品是添加澱粉的聚烯烴高分子，此種材料經生物分解後，變成許多難以繼續分解的碎片。第二代產品出現在

90 年代，主要產品有義大利 Novamont 公司所推出的澱粉系材料以及 Polycaprolactone 為主的脂肪族聚脂類材料。二十一世紀生物分解性塑膠的製造技術注重在降低生產成本、縮短分解所需的時間及靈活控制材料物性三個方向。

(1) 微生物系聚合物：

自然界中有許多微生物會在體內形成聚酯作為儲存能量之物質。使用生物合成方法，這些微生物可以在最佳條件下有效發酵形成聚酯。另外自然界中有微生物具有分解上述由微生物所生產之聚酯以作為營養源，於是生物分解性變的實際可行，此種聚酯聚合物同時具有熱塑性且有一般塑膠的物理、機械性質。這在公害防治與環境保護的立場來說，是一種優良的產品。此類型的聚合物包括：

PHB、PHBV(Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)...等。

(2) 化學合成系聚合物：

大部分化學合成之高分子材料都不具有生物分解性，但脂肪族聚酯與水溶性高分子材料可輕易的被微生物分解，這二類高分子可用化學方法合成。化學合成生物分解聚合物，是利用各種石化原料與發酵技術製造廉價的氨基酸、醣類及聚酯等產物，進行多種分子的設計，運用高分子技術巧妙的予以連接，以製造可被微生物分解的高分子。根據目前研究，高分子聚合物之所以很難被微生物分解，是因為高分

子鍵間相互作用力很強，以及分子鍵間的剛性所致，熔點就是這些作用力的指標。一般而言，聚酯的熔點越高，脂肪酵素的水解性就越低，越不容易被微生物。而化學合成生物分解聚合物具有二種優勢特性：

- 1.水份保持力、強度、加工性、熱塑性及其他物性上與傳統塑膠相似。
- 2.具生物分解性。假如生產量可以擴大，則可以使用傳統化學合成技術，因此生產成本容易降低。此類型的聚合物包括：PCL(polycaprolactone)、PLA(polylactic acid)與 PVA(polyvinyl alcohol)。

(3) 天然系高分子聚合物

天然系高分子聚合物是運用纖維素、澱粉及其他天然聚合物材料來製造生物分解性塑膠，假如所使用之天然用之聚合物沒有經過任何化學物質，其物理特性(強度與水份保持度)會有問題，因此大多會進行化學改質。大致上可分為由植物細胞壁組成的纖維素、半纖維素、果膠質等多醣類及木質素和儲備碳氫化合物(reserve carbohydrates)之澱粉等造成的『植物來源』及以蝦、螃蟹等甲殼所含幾丁質(chitin)為基材的『動物來源』二種。幾丁質不會堆積在地球上，因為含幾丁質酵素的微生物會將其分解。由於是天然材料，所以生物分解性高，且當使用澱粉與其他較便宜之物質時，有助於產品成本降低。

2.5.3 PHB 與 PHBV 之簡介

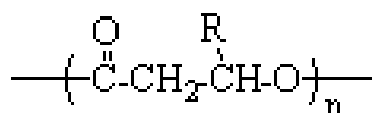
聚羥基丁酸酯 PHB 與聚羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物 PHBV 皆

屬於聚羥基酯類 (Polyhydroxyalkanoates,PHA) 的一種。

Polyhydroxyalkanoates(PHA)是由 C、H、O 所組成的聚合物，其聚合單體為 hydroxyalkanoates(HAs),單體的 carboxyl group 與下一個單體的 hydroxyl group 以 ester bond 鍵結,並以 R configuration 的形式存在，而在 C-3 或 α -position 的 alkyl group 可以是飽和、不飽和、分支烷基或芳香族【30-34】，隨著 R group 不同，名稱不同，其物理、機械、熱性質亦不同。

當單體碳數介於 3 至 5 的 PHA，屬於 short-chain-length PHA(HA_{SCL});單體碳數介於 6 至 16 的 PHA,屬於 medium-chain-length PHA(HA_{MCL});單體碳數介於 17 至 18 的 PHA，屬於 long-chain-length PHA(HA_{LCL})【35】。

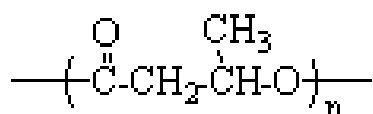
PHA 的化學結構式為：



若 R=甲基(methyl)，則上述化學結構式表示聚羥基丁酸酯(poly- γ -hydroxybutyrate)；R=乙基(ethyl)，則上述化學結構式表示聚羥基戊酸酯(poly- δ -hydroxyvalerate)；R=正丙基(n-propyl)，則上述化學結構式表示聚羥基己酯(poly- ϵ -hydroxycaproate)；R=正丁基(n-butyl)，則上述化學結構式表示聚羥基庚酸酯(poly- ζ -hydroxyheptanoate)，以此類推【36】。

Polyhydroxybutyrate(PHB)聚羥基丁酸酯於 1926 年首先被發現，它出現在細胞內用來儲存能量及提供碳源的高分子【37】。PHB 屬於 Polyhydroxyalkanoates(PHA)的一種，許多為生物在不平衡的生長環境下，會合成 PHB 作為能量儲存物質儲存於菌體內。但是亦有部份菌體不需要限制營養物也能累積 PHB，如 *Azotobacter vinelandii* UED(Page and Knosp 1989)。因為 PHB 被視為潛力很大的生物可分解性塑膠所以近年來成為大家爭相研究及注目的焦點。

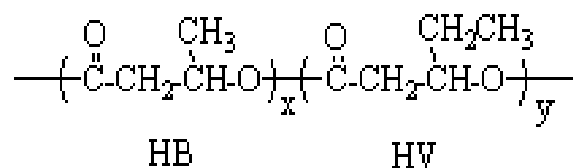
PHB 是屬於聚酯類高分子，由 23000~25000 個 3-hydroxybutyric acid 單元體所組成的，PHB 化學結構如下圖所示：



而 PHB 的結構為緊密的右螺旋雙摺皺結構，每一重複的單位長為 0.596 nm，具高結晶度，結晶度範圍在 55~80%，其物理性質與聚丙烯(polypropylene)相似， T_m 約為 180 °。PHB 類似纖維與塑膠應用上的潛能吸引了 ICI 的注意，其具有生物分解性、加水分解性、生物相容性、光學活性等合成聚酯不同的功能。

Polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate (PHBV) 聚羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物為 hydroxybutyrate(HB)與 hydroxyvalerate(HV)的共聚合物，屬於聚羥基酯類(Polyhydroxyalkanoates,PHA)的一種。PHBV

亦是生物在不平衡的生長環境下，在細胞內用來儲存能量及提供碳源的高分子。PHBV 的組成比例會隨著為生物和微生物食物的種類不同而改變【38】。早期由細菌所合成的 PHBV，其 HV 的含量從 0~90mole%【39】，沒辦法得到羥基戊酸(PHV)。1993 年，Steinbuchel et. al.以戊酸為微生物食物，利用 *Chromobacterium violaceum* 菌株成功的生產出 PHV【40】。而 PHBV 除了可由微生物合成外，也可從化學合成得到。將丁酸內酯(γ -butyrolactone, BL)和戊酸內酯(γ -valerolactone, VL)單體在觸媒 triethylaluminium/water($\text{AlEt}_3/\text{H}_2\text{O}$)的催化下可得到其共聚物【41】。PHBV 結構式如下：



PHBV 與 PHB 一樣具合成聚酯之性能，但 PHBV 的固態性質較軟韌，而 PHB 則較脆硬；且 PHBV 的熔點較 PHB 來的低，會隨著 HV 含量增加，其熔點和結晶速率會逐漸降低【42】。

PHBV 具水解性與生物分解性，可以被水或酵素分解【43】，產生 γ -羥基丁酸 (γ -hydroxybutyric acid) 和 γ -羥基戊酸 (γ -hydroxyvalerate acid)，因人體的血液中也含有這些酸，所以沒有毒性【44】。而 HV 含量的高低、分子量的大小、降解溫度和 pH 的不同都會影響 PHBV 的水解速度。

PHBV 有良好的生物相容性在相關的文獻中已被證實【65】。在 Gogolewski 中提到 PHBV 的生物相容性與 LPLA 相似【64】將 PHBV 植入體內一個月的時候有輕微的發炎的現象，但到了第三個月發炎的現象減少，纖維膜(fibrous capsule)增加和少數的膠原纖維(collagen fibers)產生，第六個月之後炎細胞和纖維膜減少，膠原纖維(collagen fibers)為主要成份，這表示結締組織細胞相對的減少，而且沒有膿腫與組織壞死的現象。因此證明 PHBV 是生物相容性良好的高分子。

2.5.4 生物分解性塑膠應用與市場概況

生物可分解塑膠的產品應用，依環境保護的觀點來說，大致可分為以下六方面：

1.無須耐久性之產品(用一次即丟):

如:購物袋、食品容器、飲料品連接環、吸管等。

2.無法回收之產品:

如:回收管道限制之產品、處理困難之產品。

3.協助垃圾減量之產品:

如:垃圾袋、堆肥袋、紙尿布。

4.醫療及衛生用品:

如:繃帶、人造骨頭皮膚、復健用品。

5.需要控制分解時間之產品:

如：農業用被覆膜、藥物制放系統。

6.低透氧率及非吸收性產品：

如：食品包裝膠膜、飲料內層塗佈材料等。

而把生物可分解塑膠的應用類型加以分類的話，大致可以分為下列三種類型：

1.薄膜類：

主要應用於農業覆蓋膜(可依作物生長其不同而調整配方)、塑膠袋、免洗紙餐具的基層貼合膜及作為紙尿布等相關產品所使用的高透溼度被襯膜。一般薄膜類產品在 20~45 天內，即可分解 90 % 以上。

2.射出成型類：

主要應用於需要高硬度的塑膠製品，在歐洲地區主要用於製造免洗刀叉、湯匙、筆、育苗杯、花盆與高爾夫球座等。其分解時間比較長，約需 4 個月。

3.發泡成型類：

主要開發成類似傳統保麗龍的產品，用於包裝精密物品時填裝的防碰撞材料。

分解性塑膠的應用市場主要是在包裝材料，這些材料主要是短效性和使用一次性的材料。

美國在 1993 年包裝用 PE、PS、PP 市場用量約為 900 萬噸，這些非分解性塑膠占美國全部塑膠用量的 90 %，現今分解性塑膠在北美每年以 17~20 % 的比例快速成長。

1997 年麥當勞開始使用完全生物可分解且可堆肥的刀叉用品(屬澱粉類)。

2000 年雪梨奧運會也全面採用生物可分解材料製品(包括：餐盤、紙杯、杯蓋、吸管、刀叉餐具、垃圾袋、廚餘袋等製品)。

日本大阪市推廣使用玉米澱粉垃圾袋(可分解性塑膠袋)將肥料包覆其中，可控制肥料釋出的時間，提高肥料使用效率。

在德國，生物可分解塑膠的應用範圍包括乳製品、水果、蔬菜、肉類的包裝，超級市場購物袋，裝有機廢棄物的袋子及速食餐廳的免洗餐具等。

第三章、理論基礎

3.1 聚摻合物的相容性質

聚摻合體是指二種或二種以上的聚合物或共聚物經由融熔或溶劑的方式而予以混合成的。聚摻合物的性質決定於摻合成份的相容性，相容摻合物的性質與成份之間作用力有關。而不相容摻合物的性質，則決定於相形態、連續相以及分散相間的作用力與組成因素。而一般摻合系統大多利用物理摻混的熔融加工技術，將不同高分子組成成份摻混合在一起，除非成份間有共價鍵結的生成，否則僅藉著如凡得瓦力、偶極-偶極力(dipole-dipole force)、氫鍵等微弱的二級鍵結力而達到相容的效果【46-47】。而通常聚摻合系統大致可以分為三類：

(1) 互溶性(miscible)聚摻合系統：

此類聚摻合物因摻合時有放熱($H_{\text{mix}} < 0$)而互溶，並且高分子鏈可以互相完全的糾纏(entanglement)在一起形成熱力學上的穩定單相，即在分子尺度(molecular scale)內，聚摻合物表現出單相的行為。如PHB/PEO即是互容摻合系統的例子之一【14、19、25】。因互溶性聚摻合物表現在熱性質上只有一個 T_g 被觀測到，其位置不受結晶行為所影響，會因摻混的比例多寡而有不同程度上的位移，關於 T_g 的估算有多種方法而其中以Flory-Fox 方程式最為人所知，Fox 方程式於式所表示：

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (3-1)$$

式中 T_g ：完全互溶聚摻合物的玻璃轉移溫度。

T_{gi} ：物質1或2 的玻璃轉移溫度。

W_i ：物質1或2 的重量組成分率。

(2) 部分互溶性(partially miscible)聚摻合系統

此種聚摻合物只有在特定的組成或溫度條件下才可以形成互溶性聚摻。因此通常會有兩相或多相的形態存在，但在界面上藉著少數的分子鏈節(molecular segment)可以在分子尺寸內混合，造成兩相的界面較模糊不明顯，並且其仍然分別保有各組成成份的特性。例如 PHB/PMMA 在 PHB 含量低於 30% 時呈現單一相相容情形，而當 PHB 含量超過 30% 時則形成相分離【16】。

(3) 不互溶性(immiscible)聚摻合系統

此類聚摻合物在所有組成、溫度條件下均呈現兩相或多相的形態，由於大多數的高分子材料間溶解度參數()相差甚大，因此大部分的聚摻合系統多屬此類。例如 PHB/PCL 為一非相容性系統【48】。一般不互溶聚摻合物的機械性質均不好、韌性(toughness)差、拉伸性質(tensile)亦不理想，其主要的原因在於摻合物的界面黏著很低、界面張力大，致使兩相界面有較明顯的分離，而應力無法有效分散所以較容易受到破壞，其性質往往比摻合物的個別組成成份差。但是只要

改善其相界面性質，其物性表現【49】仍然可以有效提高。

以上三種不同互溶程度的摻合物分子形態示意圖可用圖3-1 表示。然而在高分子聚摻系統的實際情況中，我們並不希望像圖3-1(a) 完全相容的系統一樣，因為如此一來摻合物的性質將會有預測上的困難以及降低其本身的性質，並且失去要以它們之間不同性質截長補短的目的，所以圖3-1(c)在高分子聚摻系統下此種情況則較為樂見，工業上高分子聚摻混合技術以及材料應用上的改進多在此領域深入研究以及各種不同探討。

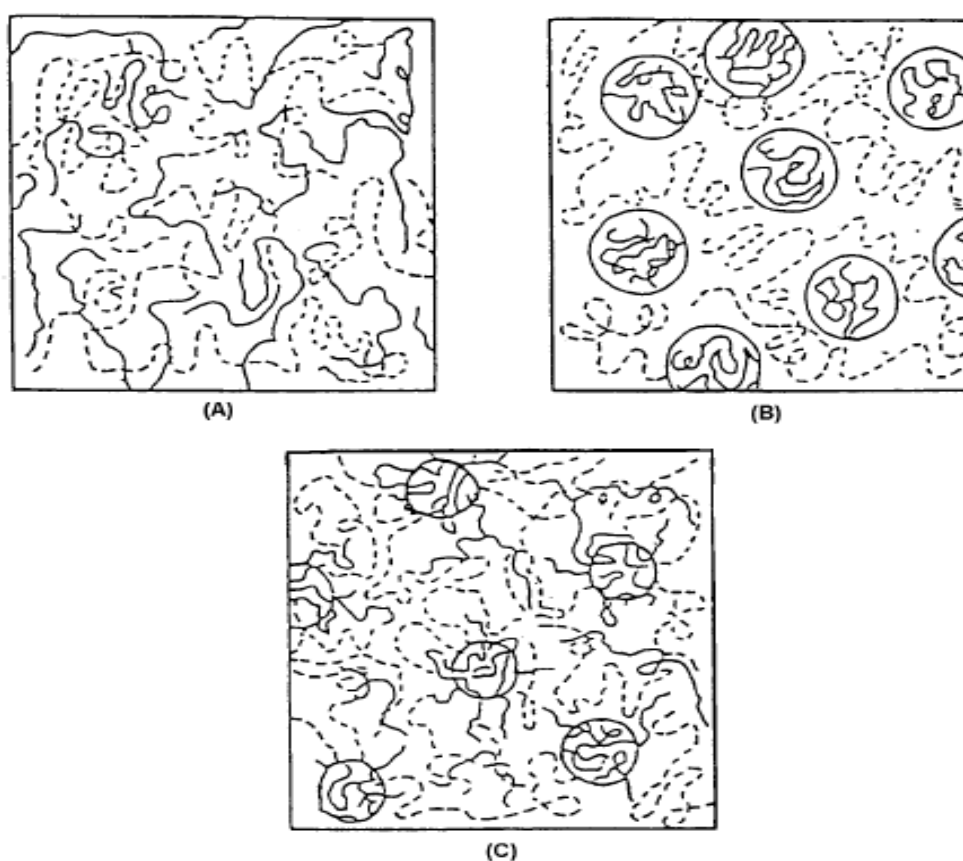


圖 3-1 兩種不同高分子(分別以實線及虛線表示)聚摻合物的互溶程度：(A)互溶性；(B)不互溶性；(C)部分互溶性。

3.2 聚摻合物熱力學原理【50】

理論上，高分子和小分子及其他物質並沒有不同，依然遵循一般的熱力學理論，在聚合物混合物其平衡相行為中依舊符合混合自由能 (free energy of mixing) 公式：

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3-2)$$

其中 ΔG_{mix} ：混合自由能(Gibbs free energy of mixing)

ΔH_{mix} ：混合焓(Enthalpy of mixing)

ΔS_{mix} ：混合熵(Entropy of mixing)

若要達到在任何組成下皆為均勻相，不致產生相分離，必須滿足以下的條件：

$$\Delta G_{mix} \leq 0 \quad (3-3)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (3-4)$$

其中 ϕ_i ：各個組成的體積分率。

高分子的混合所引起自由能變化 ΔG_{mix} ，依Flory-Huggins equation如下：

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \frac{V}{V_r} \left(\frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (3-5)$$

對照(3-2)式可知：

$$\frac{\Delta S_{mix}}{R} = \frac{V}{V_r} \left(\frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 \right) \quad (3-6)$$

$$\frac{\Delta H_{mix}}{RT} = \frac{V}{V_r} \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (3-7)$$

其中 V : 混合系的體積

V_r : 鏈段(segment)的mole 體積

ϕ_i : 高分子*i*的體積分率

m_i : 為單位所示高分子*i* 的聚合度

χ_{12} : 相互作用參數(interaction parameters)

R : 氣體常數

T : 絕對溫度

極性小的高子混合系

$$\chi_{12} = \left(\frac{V_r}{RT}\right)(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3-8)$$

χ_{12} 相當於溶解度參數 δ 之差的平方。

高分子混合系中，因 m_1 、 m_2 都很大的關係，混合熵 ΔS_{mix} 極小，因此只要 δ 有微小的差， χ_{12} 為正值使混合焓 $\Delta H_{mix} > 0$ ，故混合自由能 $\Delta G_{mix} > 0$ 。所以在非極性高分子中要互容，溶解參數必須相當吻合，但在高分子系中以相似結構或相似溶解參數而互容是少數族群。絕大多數高分子系的組合均屬非相容系。

(3-7)式表示由於分散力(dispersion force)，以致混合熵呈正值，但為了使不同高分子可相容，則必須分子間有交互作用，如氫鍵、官能基產生物理或化學交互作用，使不同的高分子間之親和性較相同的高

分子間為佳，而降低混摻過程之 ΔH_{mix} ，甚至使其為負值，最後使 $\Delta G_{mix} < 0$ ，達到最好的相容性。

3.3 流變學原理

流變學是一門研究材料流動及變形規律的科學。流動與變形是屬於兩個範疇的概念，流變是液體材料的屬性，而變形是固體材料的屬性。液體流動時，表現出黏性行為，其形變不可恢復並耗散能量；而固體變形時，表現出彈性行為，形變能夠恢復時儲存能量，恢復時還原能量。通常液體流動時遵守牛頓流動定律 $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$ ，且流動過程總是一個時間過程，只有在一段有限時間內才能觀察到材料的流動。而一般固體變形時遵守虎克定律 $\sigma = G \dot{\gamma}$ ，其應力、應變之間的響應為瞬時響應。

以高聚物流變學為例，其研究內容與分子物理、高分子加工原理、高分子加工工程、連續體力學、非線性傳熱理念等關係密切，研究對象的力學性質十分複雜。高聚物液體(熔體和溶體)本身就是黏彈性材料，且這種黏彈性並非牛頓黏性和虎克彈性簡單加和，而屬於非線性黏彈性【51】。

3.3.1 摻合體之流變行為

兩種均聚物進行聚摻合，其熔融流變性質除了個別均聚物的影響外，也深受各個均聚物彼此間相容性的影響，性質相近(如單體化學

構造相似或兩不同分子間具有特殊交互作用力)之均聚物的摻合，形成相容性聚摻合物且呈現熱力學的穩定單相，性質不相近的兩種均聚物進行聚摻合，往往形成不相容聚摻合物，且因為兩種不相同之分子間的交互作用力弱甚或相互排斥而產生相界面，換言之，此種聚摻合物將形成兩相或多相分離的狀態。

相容性聚摻合物的流變性質一般遵守混合的規律(rule of mix), 亦即隨著組成含量的多寡而變化(如加成定律)【52】。不相容聚摻合物，熔融流變性質更為複雜，除了受到均聚物個別流變性質的影響外，聚摻合物分散相在主相中的分布、形狀(受加工過程及組成的影響)、以及兩種均聚物由於相容性所造成的相界面厚度及張力 或在流動狀態中，低剪率或高剪率下(相對於流變儀與毛細管流變儀)，熔融相形態受到外加應力的變化所表現不同的形態【52-54】、甚或兩相間的相對黏度比值(relative viscosity)【55】，這些影響皆會對不相容聚摻合物之熔融流變性質產生各種不同的變化。

C.D. HAN【47】探討相容、不相容性聚摻合熔融流變上的反映，並利用 G' 、 G'' 繪製成 G' vs. G'' 之cole-cole plot圖，發現此圖形在相容性系統中與溫度及組成無關，但與分子結構有關；在不相容系統中，與組成有關，與溫度無關，並且在低頻時，某些組成偏移出純料曲線外。至於為何不相容性聚摻合物在低頻時，某些組成會偏移出純物料

曲線之外，根據C. D. HAN的描述，認為是不相容聚摻合，由於分散相形態的形成，造成粒徑隨組成而改變，並且由於其形變能力的不同而引致某些組成下彈性大於其他的組成。

而 C. D. Han 將零剪率黏度與組成的關係大致分為四類，如圖 3-2

【56】：

- 一. (如圖 a)黏度隨組成單調遞增，此時黏度高的混摻成份較易形成顆粒狀(droplet) 之分散向於低黏基質中。
- 二. (如圖 b)零剪率黏度隨組成呈 S 形，此時系統之形態於黏度一組成曲線之反曲點發生相轉換(phase inversion)的現象。
- 三. (如圖 c)黏度組成曲線有一最小值的產生，此時被拉扯成長條狀(threadlike fibrils)整齊排列於流場的方向。
- 四. (如圖 d)黏度組成曲線具有最大值，此時混摻系統的形態於黏度最大值時形成共連續相的交纏(interlocked)的顯微結構。

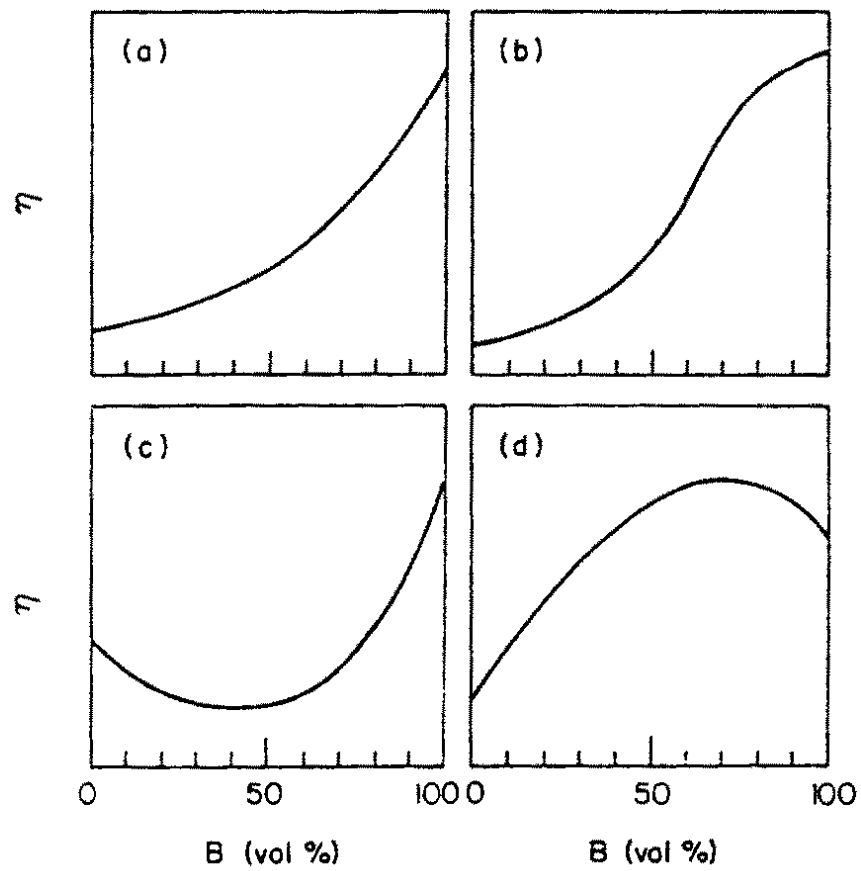


圖 3-2 零剪率黏度對組成的曲線圖(a) 黏度隨組成單調遞增 (b) 黏度與組成呈 S 形曲線 (c) 黏度趨向最小值 (d) 黏度趨近最大值

第四章、實驗

4.1 實驗材料

1. 羥基丁酸酯-羥基戊酸酯共聚物

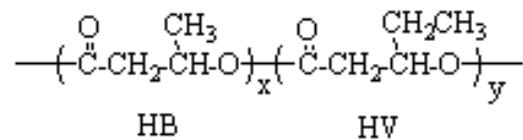
Poly(3-hydroxybutyric acid-co-hydroxyvaleric acid) PHV content

8wt%

來源：ALDRICH

物性：mp=162 , Mw=600,000g/mol , Mn=160,000 g/mol

結構式：



2. 聚羥基丁酸酯

Poly(3-hydroxybutyric acid)

來源：ALDRICH

物性：mp=172

結構式：

$$\text{---} \left(\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{---O} \right)_n \text{---}$$

3. 聚己內酯 Poly(ε-caprolactone)

來源：ALDRICH

物性：mp=60 , T_g=-60 , Mn=80,000 g/mol

結構式：

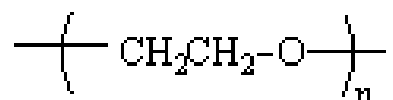
$$\text{---} \left(\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---O} \right)_n \text{---}$$

4. 聚氧乙烯 Poly(ethylene oxide)

來源：ALDRICH

物性：mp=60 , T_g=-60

結構式：



5. 氯仿(chloroform)

來源：TEDIA

物性：高揮發性有毒物質，bp=61.2 , 分子量=119.5g/mol

結構式：CHCl₃

6. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran)

來源：J. T. Baker

物性：高揮發性有毒物質，flash point=-14 , 分子量=72.11g/mol

結構式：C₄H₈O

4.2 實驗儀器

1. 真空烘箱

廠商：Risen CO., LTD.

型號：RUD-30

用途：進行實驗時預先乾燥高分子樣品，以去除水份。

2. 熱壓成型機

廠商：宏達儀器有限公司

型號：HT-8122B

3. 塑譜儀(Brabender ; Mixer)

型號：Brabender Co. Plasti-Corder PL-2100-6 W50HT

4. 平行板式流變儀 (plate-and-plate rheometer)

廠商：Paar Physica (德國)

型號：Physica Rheolab MC-100 , 量具：EMK A-500 ,

上平板：MP30

淡江化材系

5. 熱重損失分析儀(Thermal Gravimetric Analysis ; TGA)

廠商：TA Instruments

型號：Hi-Res TGA 2950

淡江化學系

6. 動態機械測試儀(Dynamic Mechanical Analysis ; DMA)

廠商：TA Instruments

型號：DMA2980

台大理學院

7. 熱微差掃描式熱分析儀(Differential Scanning Calorimetry ; DSC)

廠商：立源

型號：2920 modulated dsc

淡江化學系

8. 場放射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy)

廠商：LEO(德國)

型號：LEO 1530

淡江金相實驗室

9. 拉力試驗機

廠商：Dachang(大全儀器)

型號：QC-2700s

淡江化材系

10. 膠滲透色層分析儀(Gel Permeation Chromatography ; GPC)

廠商：美商沃特斯(Waters)

型號：Waters2414 for Detector

淡江大學化材系

11. 膠滲透色層分析儀(Gel Permeation Chromatography ; GPC)

廠商：美商沃特斯(Waters)

型號：Water 2410

大同大學化工系

4.3 PHB(V)聚摻合物系列

4.3.1 PHB(V)聚摻合物的製備

1、將PHBV、PHB、PEO、PCL...等高分子，先經真空烘箱分別乾燥，溫度控制於45℃，乾燥約24小時，以去除附著於表面的水分。

2、熔融混煉法：

乾燥後的高分子材料，秤取欲混煉組成百分比重量(g)，約50g，先行攪拌均勻後，以塑譜儀混煉機進行混煉。製備之組成與比例如下：PHBV/PCL、PHB/PCL、PHBV/PEO，100/0、70/30、50/50、30/70與0/100。其製備流程圖如圖4-1。塑譜儀混煉條件的設定為：

轉速：80 rpm，時間：15 min，溫度：PHBV/PCL、PHBV/PEO為165℃，PHB/PCL為175℃。

3、共溶劑法：

乾燥後的高分子材料，秤取欲混煉組成百分比重量(g)，然後將高分子材料與氯仿加入四頸瓶，製入恆溫水槽中(80℃)，攪拌一天。然後將其溶液倒入玻璃器皿上，將溶劑趕走後，置入烘箱真空乾燥。

4.4 材料測試與分析

實驗將 PHB(V)聚摻合物利用塑譜儀混煉機進行混煉，製備 PHBV/PCL、PHB/PCL 及 PHBV/PEO 聚摻合物。利用 SEM 來觀察聚摻合物的剖面相形態；TGA 測得熱重損失百分率與溫度關係曲線

圖，並求得熱裂解溫度(T_d)；DMA 測得材料在固態之儲存模數、損失模數及 $\tan\delta$ 與溫度的關係，其中儲存模數所代表的是材料彈性部份的模數，而損失模數所代表的是材料黏性部份的模數， $\tan\delta$ 則為損失模數與儲存模數之比值，並且測得其 T_g ；DSC 測得聚摻合物的 T_g ，以判斷其相容性，並可測得其結晶行為與 T_m 的變化；流變性質的測量，測得材料在融熔態之儲存模數及損失模數與角頻率的關係，其中儲存模數所代表的是材料彈性部份的模數，而損失模數所代表的是材料黏性部份的模數，並測試其穩態剪切黏度；利用拉力機來測得其抗張強度(Tensile strength)與斷裂拉昇率(Elongation at break)。

➤ 掃描式電子顯微鏡(SEM)

- ．混煉後的聚摻合物，製入液態氮內數分鐘使之變脆後，在利用鋁箔包住樣品，再以鐵鎚將其敲碎，然後取其淬斷面。
- ．再將樣品丟入四氫呋喃(THF)中 50 攪拌浸泡蝕刻一天，以去除分散相 PCL 及 PEO。
- ．將摻合物的斷裂面以離子覆膜機鍍金，並以導電膠帶貼附於載台上，再放入 SEM 中觀測。

➤ 熱重損失分析(TGA)

- ．將樣品(約 9-11 毫克)放入加熱爐中，並於氮氣的環境下測試。
- ．10 °C/min 速率，由室溫至 600 °C 做升溫掃描方式來進行實驗。

➤ **動態機械測試(DMA)**

- . 將 35mm×5mm×1mm 之試片置於加熱爐中，並在其上方放上一可動態施力的探針，於氮氣環境下測試。
- . 5 °C /min 速率，頻率 1Hz，由-100 升至 150°C 做升溫掃描方式來進行實驗。

➤ **示差掃描卡計熱分析(DSC)**

- . 將測試槽內的平台放入一個空白鋁盤，另一邊的鋁盤裝入待測試的樣品，約 5-10 毫克，放入 DSC 平台內。
- . 實驗條件設定如下，先以 20 /min 的升溫速率從室溫加熱至 200，並恆溫 2min。然後再迅速的降溫至-100，並恆溫 3min 後，再以 10 /min 的升溫速率至 60。第一段的升溫可獲得摻合物的 T_m 及 H_f ，第二段的升溫可得 T_{go} 。

➤ **抗拉強度與斷裂拉昇率測試**

- . 利用熱壓機將待測樣品熱壓成膜約 90-150 μm ，然後再將其裁剪成所需的樣品(dogbone)，大小：總長 10cm、寬 2.2cm，中間細長的部分：長 2.4cm、寬 0.7cm。
- . 將 dogbone 置入拉力機中，並夾緊以進行實驗。實驗最終可獲得抗張強度與斷裂拉昇率。

➤ 流變性質的測量

．將製備好的材料置入直徑 25mm，厚度為 1.0mm 的模具中，熱壓機溫度設定所要測試材料的熔點溫度，壓力設定 50Kgf/cm²，熱壓時間設定 10 分鐘。

．置放圓形試片於流變儀中，當量測溫度達到平衡，開始量測數據。

● 振幅掃描(amplitude sweep)

利用振幅掃描實驗的測試，可得到待測材料變形量的線性黏彈範圍。PHBV/clay 系列設定一固定角頻率()10(1/s)及變形量範圍 1~10(%)；PHB(V)聚摻合物系列設定一固定角頻率()100(1/s)及變形量範圍 1~10(%)，測試後可得到儲存模數 G' 與變形量之關係圖。

● 頻率掃描(frequency sweep)

振幅掃描實驗所得之線性黏彈範圍，選定一變形量為線性黏彈範圍，PHBV/clay 系列設定角頻率從 10(1/s)掃描至 0.01(1/s)；PHB(V)聚摻合物系列設定角頻率從 100(1/s)掃描至 0.01(1/s)，進行動態測試後，可得 G' 和 G'' 對角頻率()之關係圖。

● 時間掃描(Time Sweep)

設定角頻率 100(1/s)，取線性範圍內的變形量(2%)時間設定 60min 以 G' 對時間做圖，來觀察長時間材料對高溫的穩定性，以確

保在做頻率掃描與溫度掃描時，能保持在線性黏彈範圍內。

- 穩態剪切黏度(Steady shear viscosity)

以流變儀軟體中的 CSR(control shear rate)作穩態剪切黏度測試，剪切率範圍設定為 0.01 ~ 4(1/s)，可觀察到剪切黏度對剪切率的影響。

- Gel Permeation Chromatography(GPC)

將高分子配製成 3wt.%的高分子溶液,PHBV 溶劑使用氯仿,PEO 溶劑使用 THF，在將溶液過濾後，取約 40-50ml 打入 GPC 內，30min 後即可得分子量。

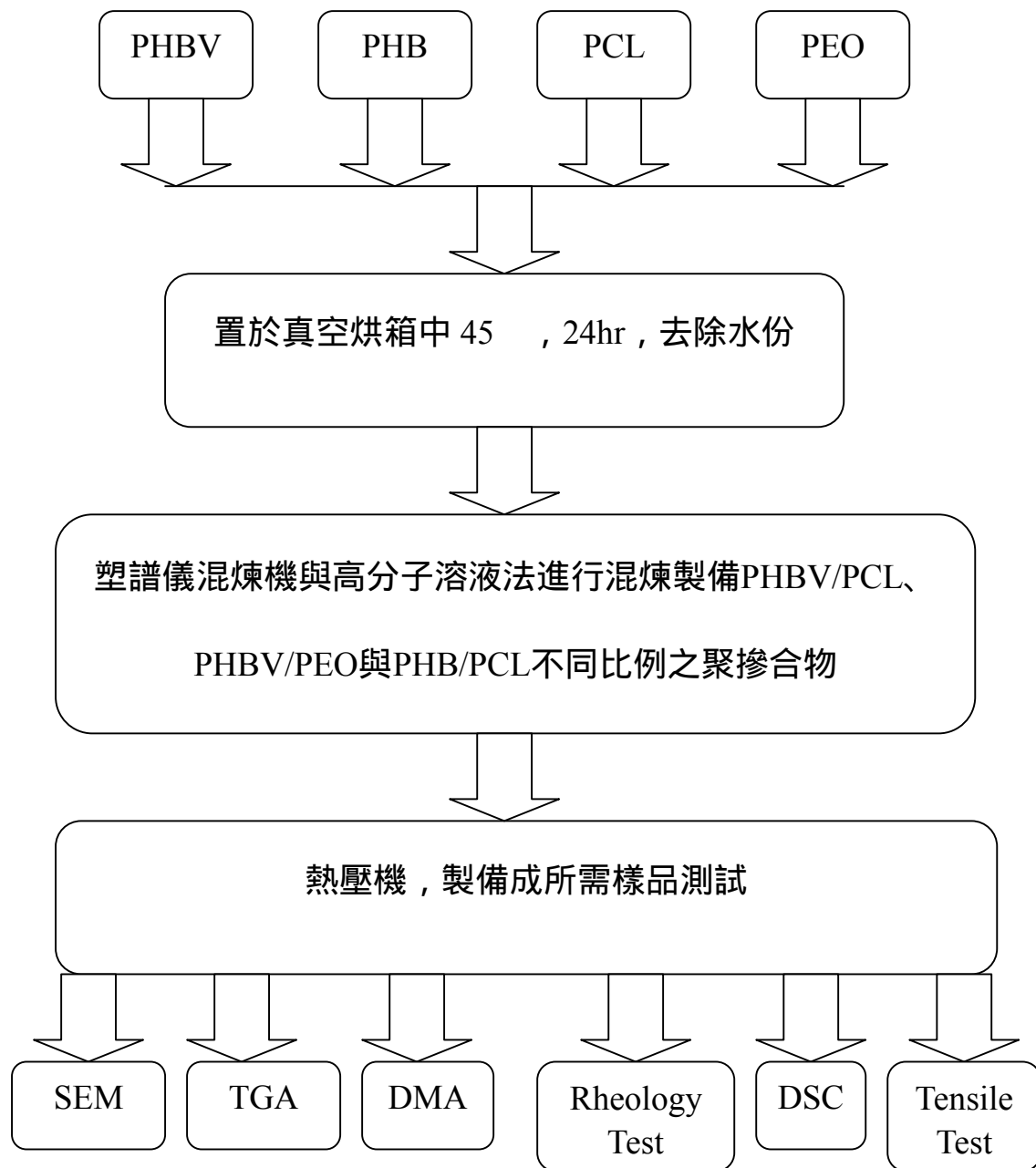


圖 4-1 PHB(V)聚摻合物製備之流程與分析

第五章、結果與討論

本研究是以融熔摻混法(塑譜儀混煉機)來製備不同比例的 PHBV/PCL、PHBV/PEQ、PHB/PCL(100/0、70/30、50/50、30/70、0/100) 聚摻合物與以共溶劑法製備 PHBV/PEO 聚摻合物。以流變儀探討其融熔流變性質，比較其不同摻合比例對流變性質的影響；利用 SEM 來觀察其相形態行為，並觀察其相容性；以 TGA 觀察其摻合體的熱裂解溫度變化情形；以 DMA 量測其固態的機械性質，並量測得其 T_g ，以判斷其相容性；以 DSC 來觀察其 T_g 、 T_m 與結晶行為的變化；最後以拉伸試驗機來測得其抗張強度與斷裂拉伸率。

5.1 聚摻合物相容性探討

此系列的研究我們利用DSC、SEM與DMA來判斷聚摻合物的相容性。首先PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合系統 < < <，DSC熱分析，由圖5-1~圖5-2PHBV的 T_g 為-0.2，PCL的 T_g 為-66.4，PHB的 T_g 為1.8。而在不同比例的PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合系統皆出現2個 T_g ，而且與原均聚物的 T_g 相差不大，這也顯現出PHB(V)與PCL之間並沒有很特殊的作用力，代表PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合系統皆為不相容性的；SEM微觀相形態，圖5-3與圖5-4則分別為PHBV70/PCL30與PHBV50/PCL50的相形態圖。由圖5-3很明顯的可以看到PHBV呈連續相，而PCL則以液滴的方式均勻的分散於PHBV

中。圖5-4PHBV50/PCL50的組成比例，PHBV依然呈連續相，但因PHBV/PCL比例是50/50，由圖5-4可以看出PCL已有少部分連續相的產生。由此二圖的觀察與DSC的結果可以初步判斷，PHBV/PCL為一不相容性的系統。圖5-5與圖5-6則分別為PHB70/PCL30與PHB50/PCL50的相形態圖。此二圖的相形態與PHBV/PCL的相形態圖類似，亦是一種不相容系統，但PHB/PCL之分散相PCL的顆粒較大，這可能是PHB/PCL之間相容性較PHBV/PCL差，而這也將影響著其他的性質；DMA分析，由圖5-7與5-8的 $\tan \delta$ 特性峰，可以清楚的看到PHBV/PCL與PHB/PCL各個聚摻合物皆有2個峰即 T_g ，且其 T_g 與各自的均聚物的 T_g 幾乎相同。表示PHBV/PCL與PHB/PCL為不相容系統。綜合上面三種的實驗結果顯示PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合物皆為不相容性的。

PHBV/PEO聚摻合系統，DSC熱分析，以共溶劑法製備之PHBV/PEO聚摻合系統則在任比例下皆出現一個 T_g ，由於兩高分子之 T_g 並不相近(PHBV~-0.2、PEO~-55.6)，摻合系統中各組成卻存在著單一 T_g ，而且隨著組成的PHBV比例增加 T_g 也跟著提昇(圖5-9)，可初步判斷其可能為相容系統；SEM微觀相形態，圖5-10與圖5-11則分別為以熔融混煉法製備之PHBV70/PEO30與PHBV50/PEO50聚摻合物的相形態圖。圖5-12與圖5-13則分別為以共溶劑法製備之

PHBV70/PEO30與PHBV50/PEO50聚摻合物的相形態圖。此四圖很明顯的可以看得出來與PHB(V)/PCL系統的相形態圖有很大的不同。

PHBV/PEO表現出相容性較佳的相圖，但圖5-10與圖5-12發現比例PHBV70/PEO30時，有稍微相分離的產生，但還不足以判斷出是否為相容或部分相容；DMA分析，圖5-14為PHBV/PEO之tan 特性峰，在比例PHBV50/PEO50與PHBV30/PEO70時，特性峰偏離純料且都只有一個，但比例PHBV70/PEO30出現兩個特性峰，但也都稍微偏離純料，由此實驗結果推測PHBV/PEO聚摻合系統為部分相容，但這個結果與DSC則有小小的出入，這是因為DMA能感測到的範圍較DSC來說，是微結構中更細微更局部的響應。

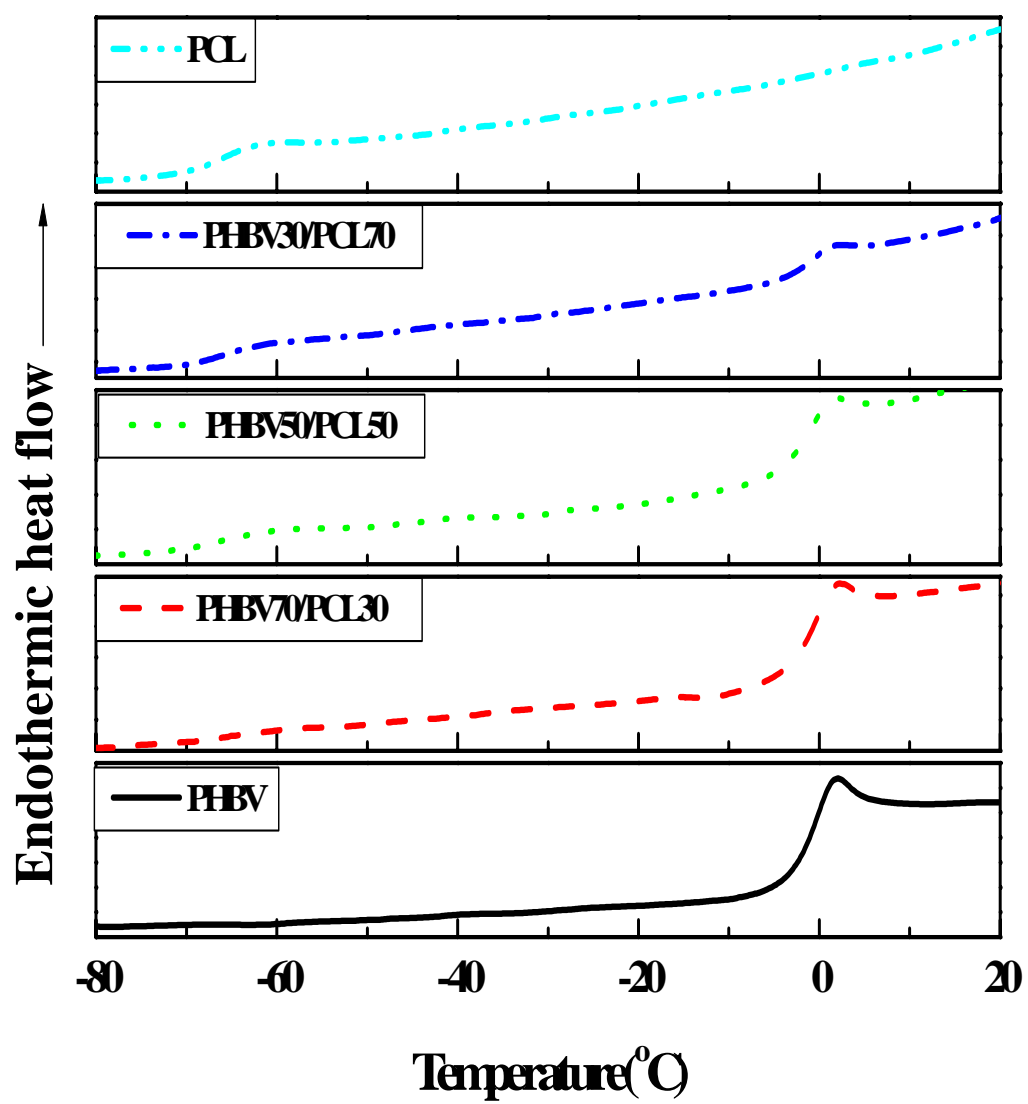


圖 5-1 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖

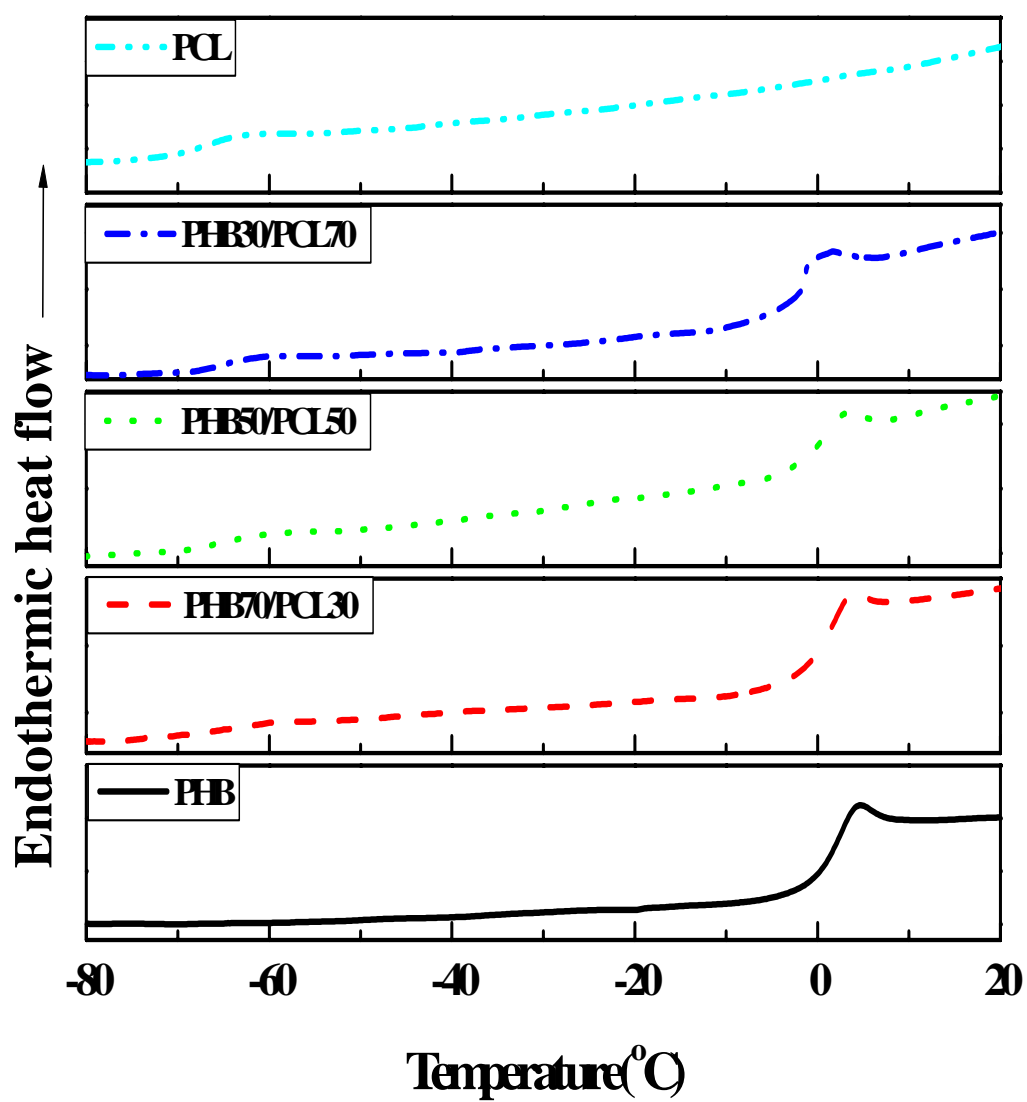


圖 5-2 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖

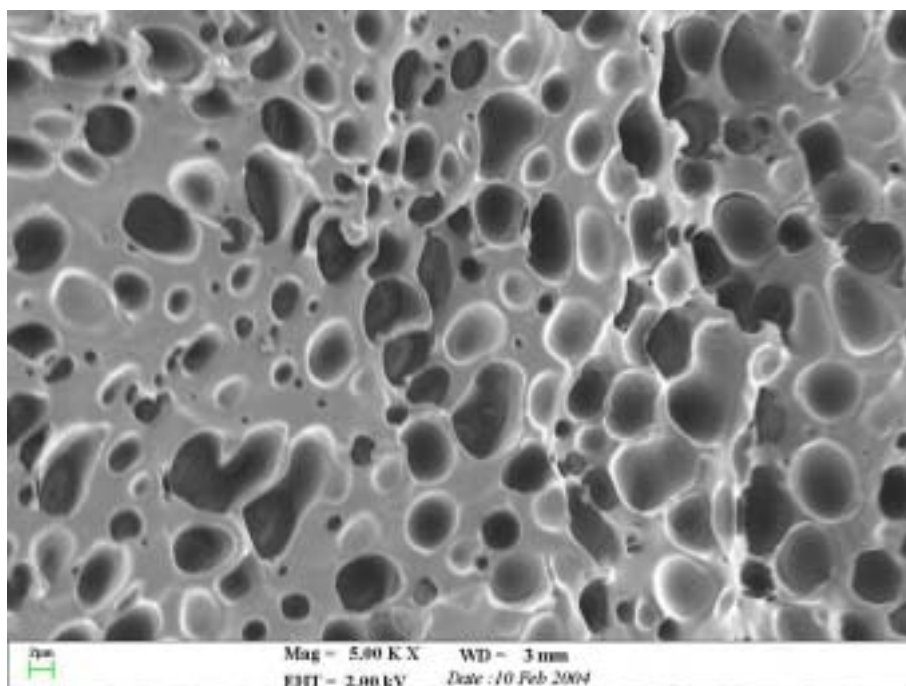


圖 5-3 PHBV70/PCL30 之淬斷面 SEM (x5,000)

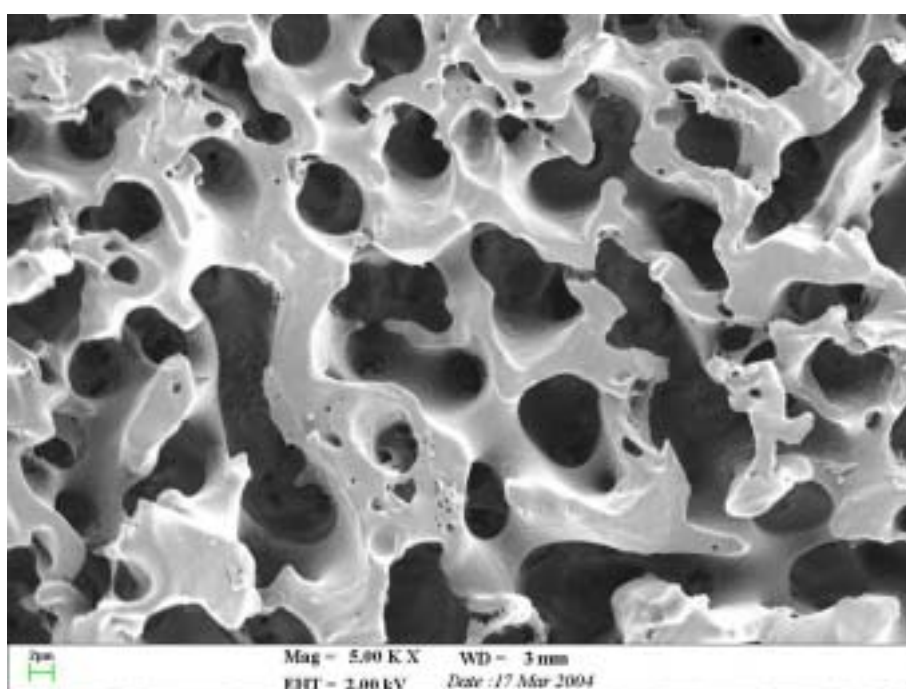


圖 5-4 PHBV50/PCL50 之淬斷面 SEM (x5,000)

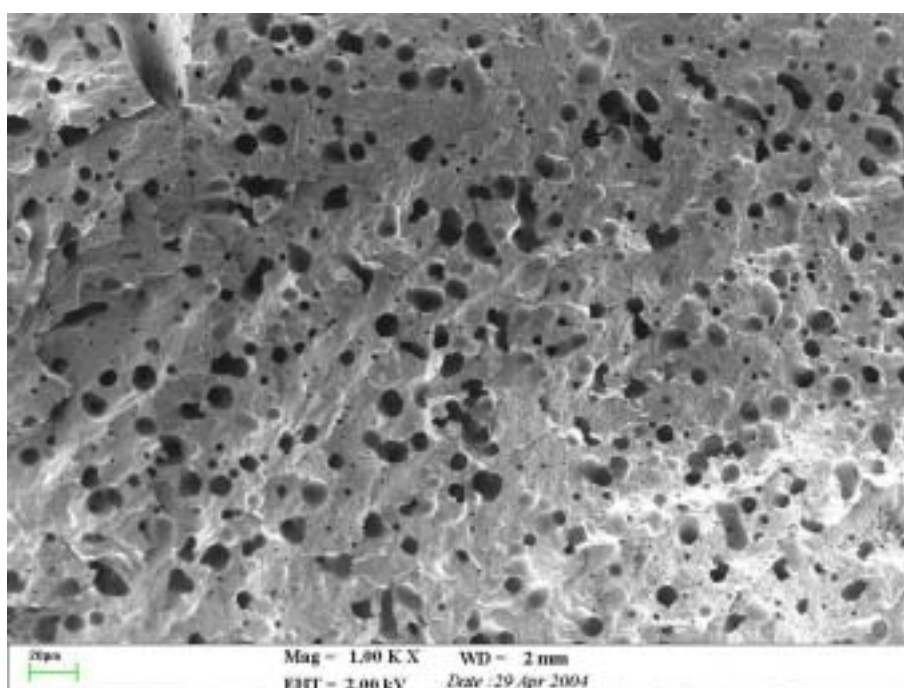


圖 5-5 PHB70/PCL30 之淬斷面 SEM (×1,000)

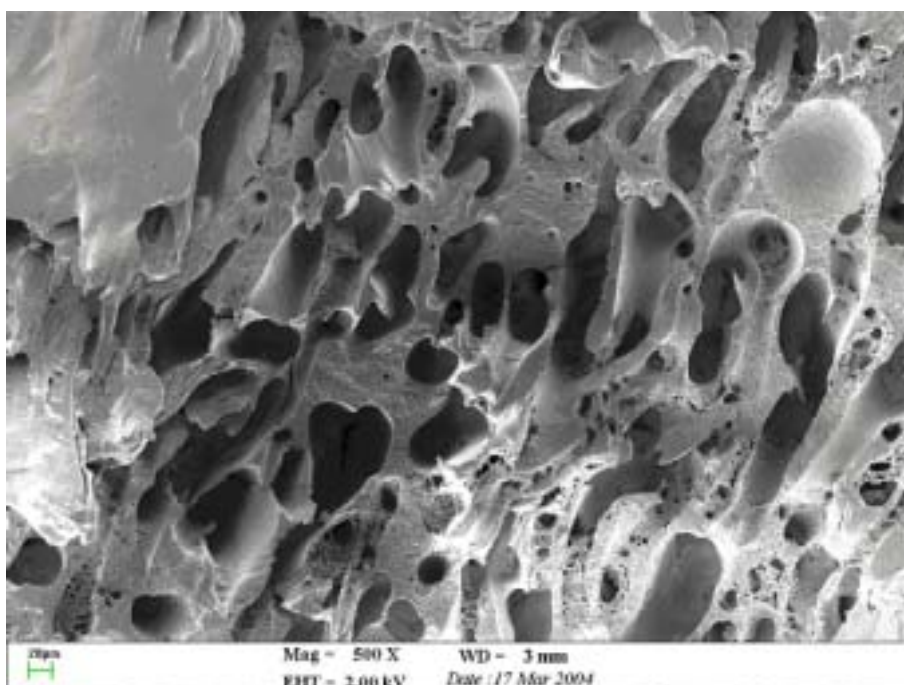


圖 5-6 PHB50/PCL50 之淬斷面 SEM (×500)

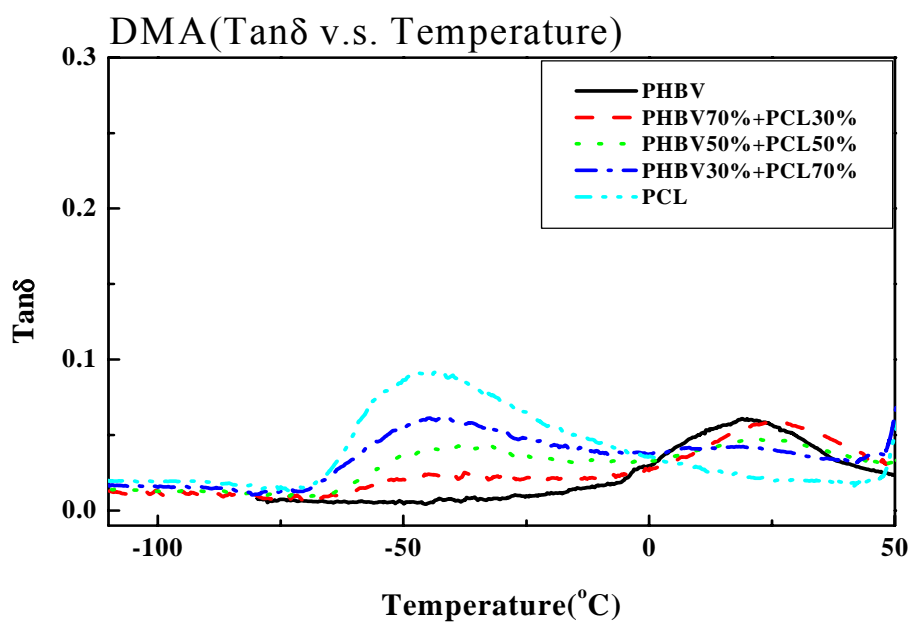


圖 5-7 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 DMA 圖

($\tan\delta$ v.s. Temperature)

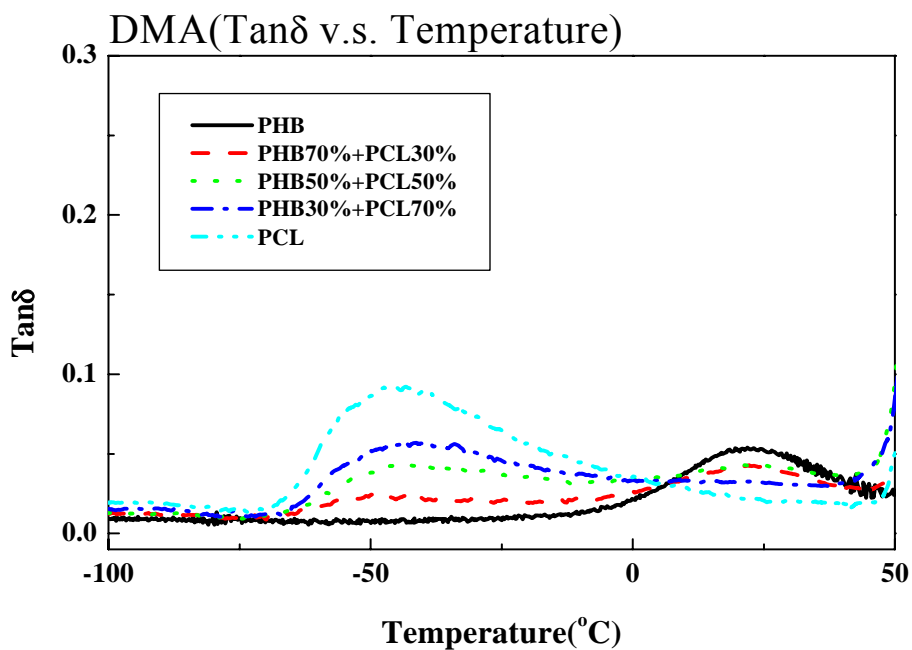


圖 5-8 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 DMA 圖

($\tan\delta$ v.s. Temperature)

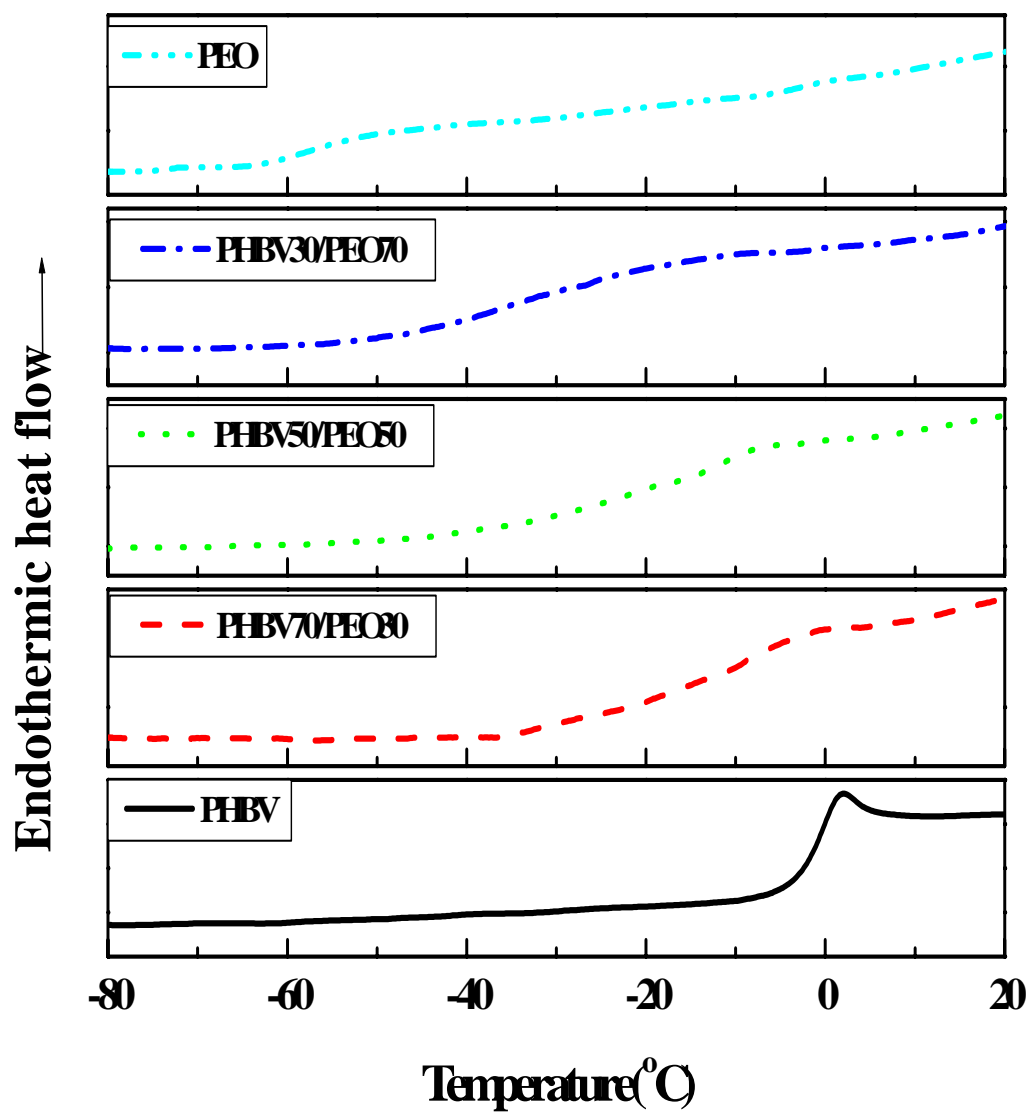


圖 5-9 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物第二段升溫之 T_g 圖
(solution blending)

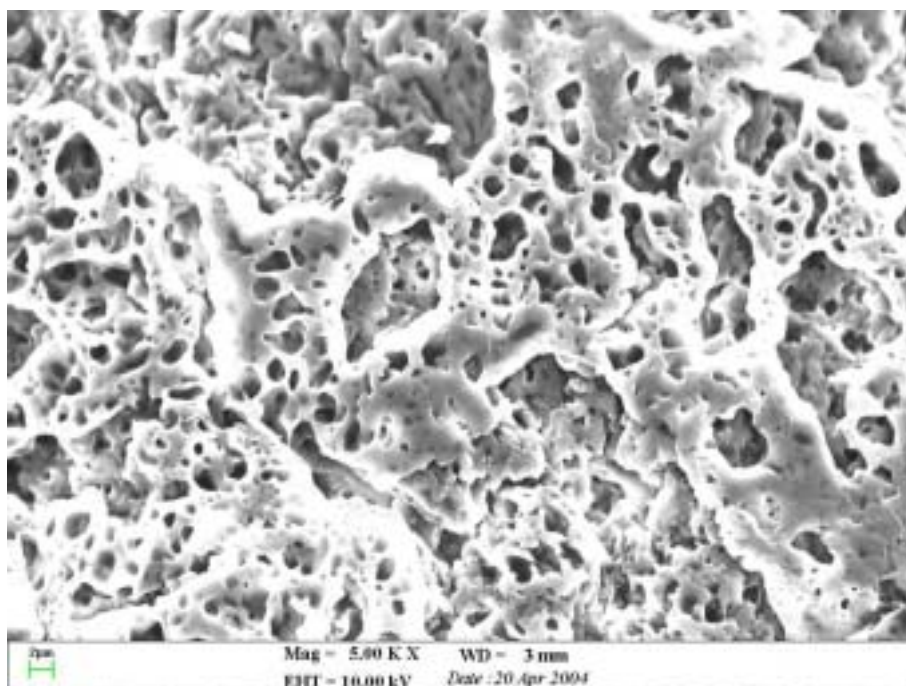


圖 5-10 以融溶混煉法製備之 PHBV70/PEO30 之淬斷面 SEM (×5,000)

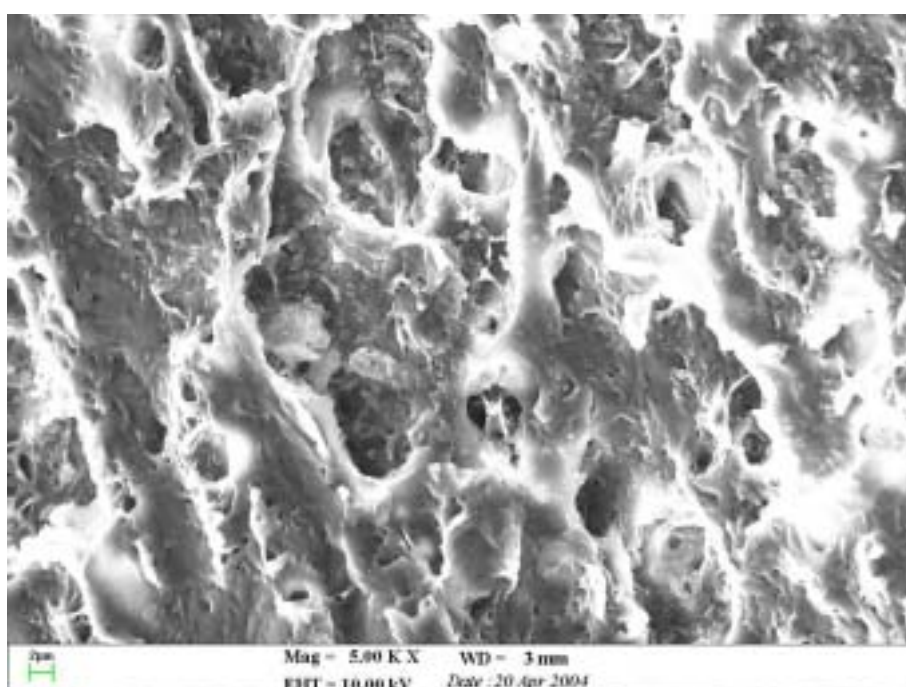


圖 5-11 以融溶混煉法製備之 PHBV50/PEO50 之淬斷面 SEM (×5,000)

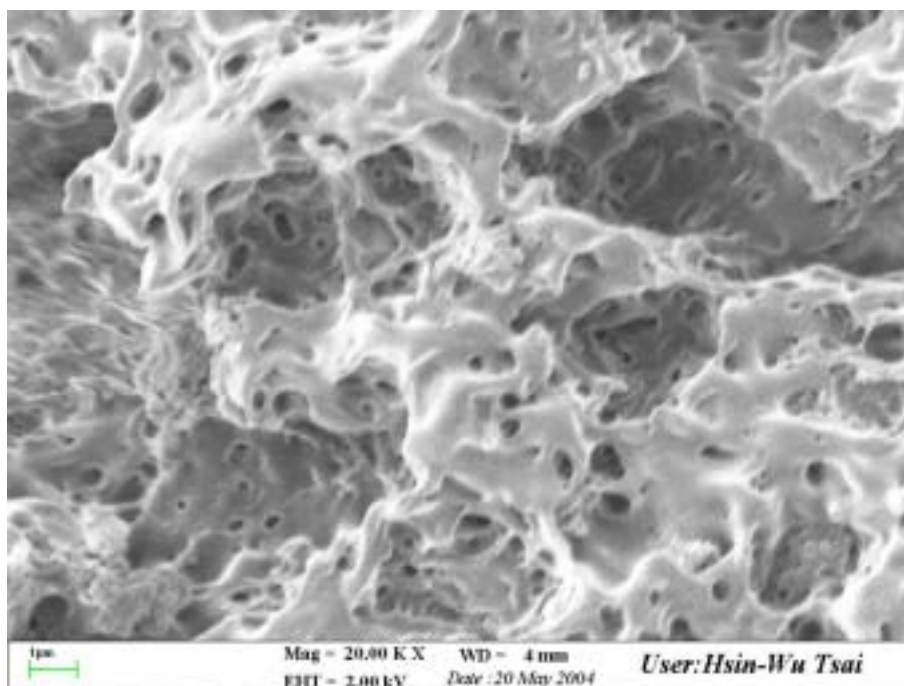


圖 5-12 以共溶劑法製備之 PHBV70/PEO30 之淬斷面 SEM (×20,000)

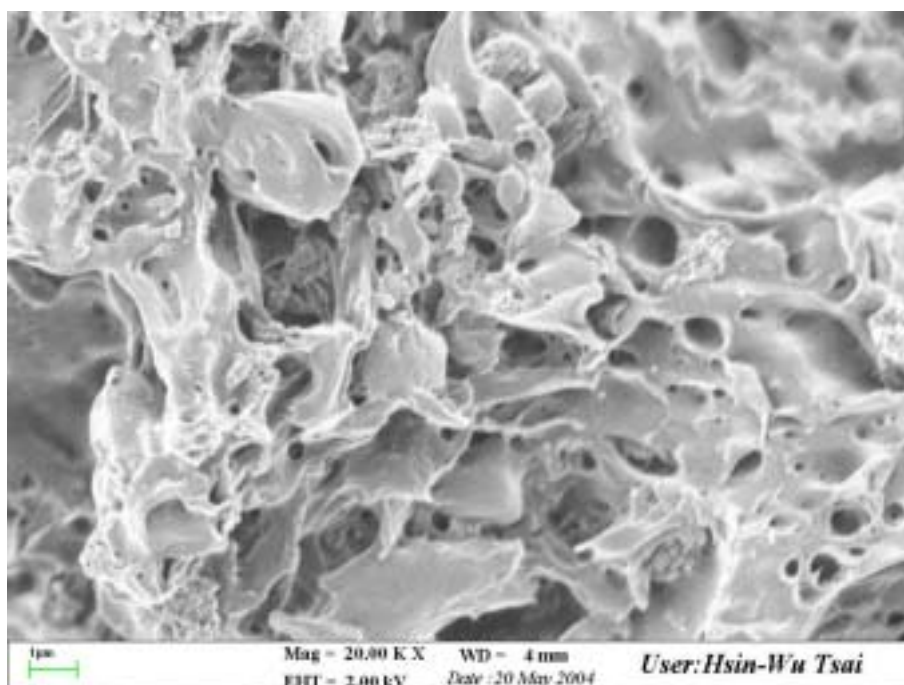


圖 5-13 以共溶劑法製備之 PHBV50/PEO50 之淬斷面 SEM (×20,000)

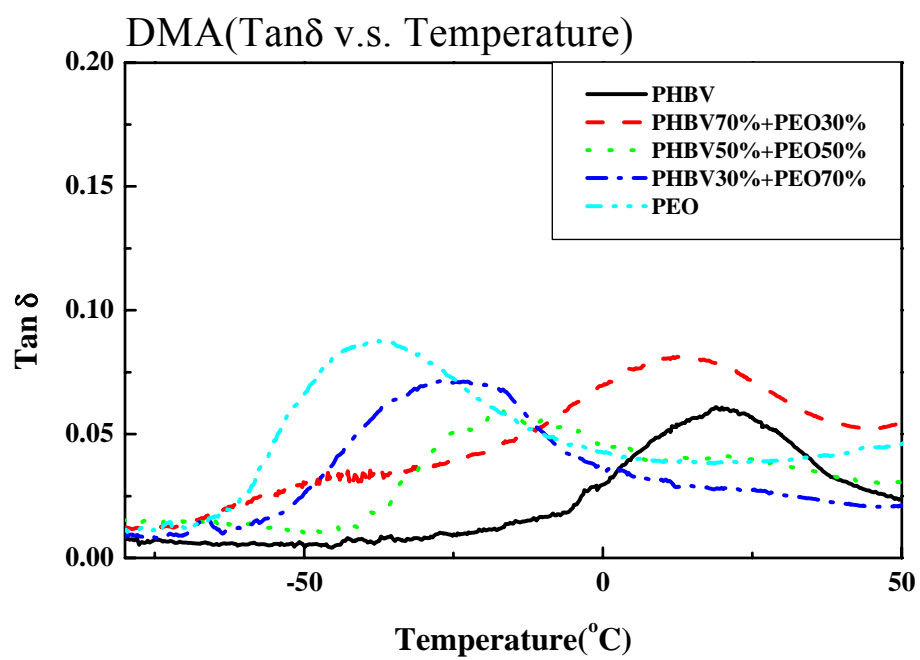


圖 5-14 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 DMA 圖

(Tan δ v.s. Temperature)

5.2DSC 熱分析探討

圖 5-15 為 PHBV/PCL 聚摻合系統第一次升溫的吸熱焓，由此圖可以觀察到 PHBV/PCL 聚摻合系統的 T_m 與結晶度的變化。實驗結果發現 PHBV/PCL 在任何比例下的 T_m 皆與個別相均聚物的 T_m 沒什麼太大的改變(如表 5-1)，這也很符合不相容性摻合物的特性。

結晶度的計算公式如下：

$$\chi_{c,PHB(V)} = \frac{\Delta H_{PHB(V)}}{\Delta H^0_{PHB(V)}} \quad , \quad \chi_{c,blend} = \frac{\Delta H_{blends}}{\Delta H^0_{PHB(V)}}$$

其中 $\Delta H^0_{PHB(V)} = 164 J/g$ 【57】， $\Delta H^0_{PCL} = 136 J/g$ 【58】， $\Delta H^0_{PEO} = 188 J/g$

【59】，PHBV/ PCL、PHB/PCL 的吸熱焓與結晶度(如表 5-1 與表 5-2)。

而 $H_{f,PHBV}$ 由 58.7 J/g 降至 14.5J/g；而 PHBV 相的結晶度 $\chi_{c,PHBV}$ 則由 35.8%小幅的降至 29.5%， $\chi_{c,PHBV}$ 變化的幅度不大是由於與 PHBV/PEO 比較，PHBV/PCL 為非相容性的系統，使得其個別相的結晶度沒有受到另一相特別的干擾。P. Greco..等人【15】研究 PHB/EPR 非相容性系統也有相同的結果。圖 5-16 為 PHB/PCL 聚摻合系統第一次升溫的吸熱焓，PHB/PCL 中 PHB 相的結晶度 $\chi_{c,PHB}$ 則由 54.3%小幅降至 50.5%，其結晶度變化不大的原因與 PHBV/PCL 聚摻合系統相同。共溶劑製備之 PHBV/PEO 系統，我們可由表 5-5 與 5-6 觀察得知，在不同比例 PHBV/PEO 皆有二個 T_m ，但 PHBV 的 T_m 隨著 PEO 的加入有小幅度的降低，PEO 的 T_m 則有小幅的升高，這與探討相容性系

統的文獻【14, 22】..等有相同的結果。結晶度 x_c 方面, $x_{c,PHBV}$ 並沒有隨著 PEO 的加入而有所改變, 但 $x_{c,PEO}$ 隨著 PHBV 的加入而明顯的降低, 這是因為 PHBV 的結晶會較 PEO 早產生, 而 PEO 的晶體成長受限於相容性 PHBV 結晶薄層的無定形區域中(interlamellar amorphous regions), M. Avella【14】..等人的研究也有類似相同的結果。

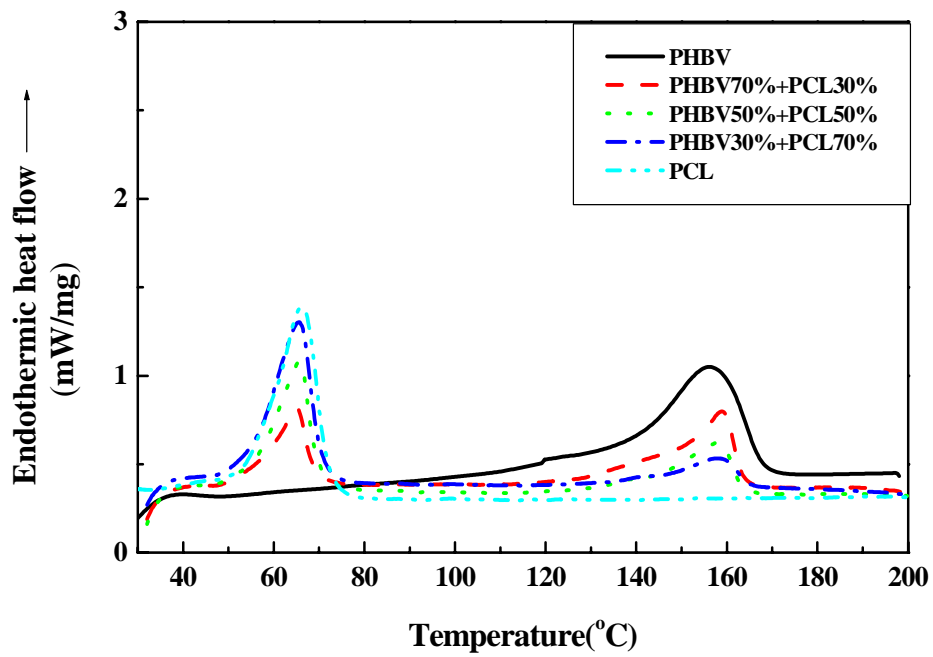


圖 5-15 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖

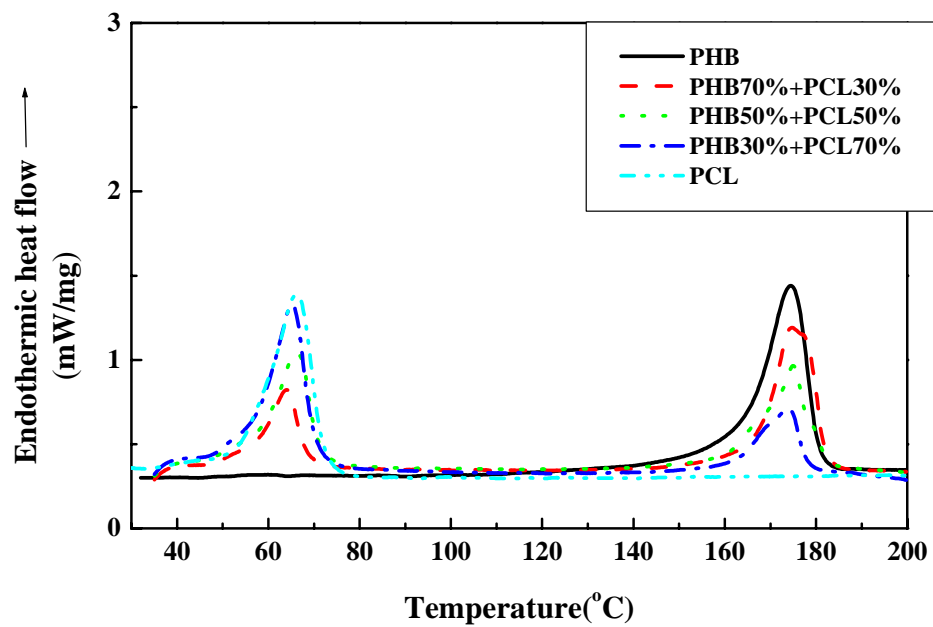


圖 5-16 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖

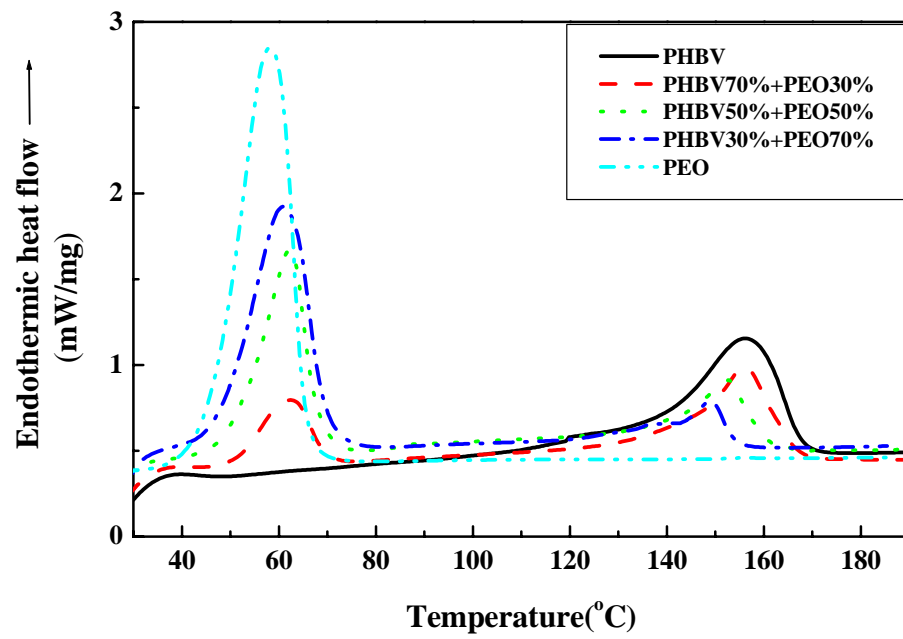


圖 5-17 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物第一段升溫之 DSC 圖
(solution blending)

表 5-1 不同比例 PHBV/PCL 之 T_g 、 T_m 與 H_f

Sample	T_{gPHBV} ()	T_{gPCL} ()	T_{mPHBV} ()	T_{mPCL} ()	$H_{f,PHBV}$ (J/g)	$H_{f,PCL}$ (J/g)
PHBV	-0.2	NA	158.5	NA	58.7	NA
PHBV70%+PCL30%	-0.6	-65.8	158.9	64.9	39.3	19.4
PHBV50%+PCL50%	-1	-67	158.1	65.6	26.9	33.2
PHBV30%+PCL70%	-1	-65.9	158.6	65.4	14.5	48.6
PCL	NA	-66.4	NA	65.8	NA	70.8

表 5-2 不同比例 PHBV/PCL 之結晶度

Sample	PHBV $X_{c, blend}(\%)$	PCL $X_{c, blend}(\%)$	PHBV $X_{c, PHBV}(\%)$	PCL $X_{c, PCL}(\%)$
PHBV	35.8	NA	35.8	NA
PHBV70%+PCL30%	24	14.3	34.2	47.5
PHBV50%+PCL50%	16.4	24.4	32.8	48.8
PHBV30%+PCL70%	8.9	35.7	29.5	51.1
PCL	NA	52.1	NA	52.1

表 5-3 不同比例 PHB/PCL 之 T_g 、 T_m 與 H_f

Sample	$T_{g,PHB}$ ()	$T_{g,PCL}$ ()	$T_{m,PHB}$ ()	$T_{m,PCL}$ ()	$H_{f,PHB}$ (J/g)	$H_{f,PCL}$ (J/g)
PHB	1.8	NA	173	NA	79.2	NA
PHB70%+PCL30%	1.3	-63.2	173.7	65.7	53.1	19.2
PHB50%+PCL50%	0.7	-66.1	172.4	66.2	37.5	34.5
PHB30%+PCL70%	-1.6	-64.8	172.3	65.8	22.1	49.3
PCL	NA	-66.4	NA	68.2	NA	70.8

表 5-4 不同比例 PHB/PCL 之結晶度

Sample	PHB $X_{c,blend}(\%)$	PCL $X_{c,blend}(\%)$	PHB $X_{c,PHB}(\%)$	PCL $X_{c,PCL}(\%)$
PHB	54.3	NA	54.3	NA
PHB70%+PCL30%	36.4	14.1	51.9	47.1
PHB50%+PCL50%	25.6	24.4	51.3	48.9
PHB30%+PCL70%	15.1	35.7	50.5	51.8
PCL	NA	52.1	NA	52.1

表 5-5 不同比例 PHBV/PEO 之 T_g 、 T_m 與 H_f

Sample	T_{gPHBV} ()	T_{gPEO} ()	T_{mPHBV} ()	T_{mPEO} ()	H_{PHBV} (J/g)	H_{PEO} (J/g)
PHBV	-0.2	NA	158.5	NA	59.9	NA
PHBV70%+PEO30%	-12.8	-12.8	157.4	60.7	44.5	19.5
PHBV50%+PEO50%	-12.4	-22.4	153.5	65.2	30.1	52.1
PHBV30%+PEO70%	-37.5	-37.5	149.5	67.73	17.2	87.3
PEO	NA	-57.5	NA	68.68	NA	148.2

表 5-6 不同比例 PHBV/PEO 之結晶度

Sample	PHBV $X_{c, blend}(\%)$	PEO $X_{c, blend}(\%)$	PHBV $X_{c, PHBV}(\%)$	PEO $X_{c, PEO}(\%)$
PHBV	36.5	NA	36.5	NA
PHBV70%+PEO30%	27.1	10.3	38.8	34.6
PHBV50%+PEO50%	18.4	27.7	36.8	55.4
PHBV30%+PEO70%	10.5	46.4	35	66.3
PEO	NA	78.7	NA	78.7

5.3 聚摻合物流變性質分析

聚摻合系統熔融流變性質根源於不同純聚物的基本流變性質，以及聚摻合後相容性質所造就的相形態，並且由於熔融流動過程中在相界面彼此的交互作用，使得熔融流變性質變得較為複雜。我們分別做時間掃描、振幅掃描、頻率掃描與穩態剪切黏度來做聚摻合物流變性質的分析。

5.3.1 聚摻合物之時間掃描

時間掃描為測試材料於某一溫度下對時間的穩定度。在流變測試過程中，往往需要一段長時間的測量來觀察變化，但是材料在某一溫度下能維持多久的時間，還能保有原先的性質而不會產生變質或分子量的降低，則是很重要的。圖 5-18~圖 5-20 為不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物於不同溫度下之時間掃描。由實驗結果可以得知 PHBV/PCL 於溫度 165 與 170 時都呈現一個穩定的狀態，模數不會隨著時間而變。但於 175 時則大部分的 PHBV/PCL 組成成分比例模數皆會隨著時間而呈現遞減的不穩定狀態，只有在 PHBV30/PCL70 比例時是比較不受影響的，這是因為在此比例時其聚摻合物的熱穩定性提高了。圖 5-21 與圖 5-22 為不同比例 PHB/PCL 聚摻合物於不同溫度下之時間掃描。實驗結果於溫度 175 材料呈現穩定狀態，但於 180 則出現模數皆會隨著時間而呈現遞減的不穩定狀態。而模數呈現不穩

定態的隨時間增加而降低，這是 PHB(V)分子在此溫度時降解得很快，使得模數一直降低。綜合以上結果，我們可以得知 PHBV 之耐高溫程度可至 170℃，PHB 可至 175℃，而 PCL 在 180℃ 時還很穩定，所以我們選擇 PHBV/PCL165 及 PHB/PCL175 適當的溫度來測試其他的流變行為。而圖 5-23 與 5-24 為不同方法製備 PHBV/PEO 於 165℃ 之時間掃描，由圖雖然我們可以很清楚的看見材料皆呈現穩定狀態。但我們由圖 5-25 可發現 PEO 之模數因製程不同而造成模數有很大的改變。經過混煉機製程的 PEO 模數有很大的下降，這在下一小節我們有比較仔細的探討原因。

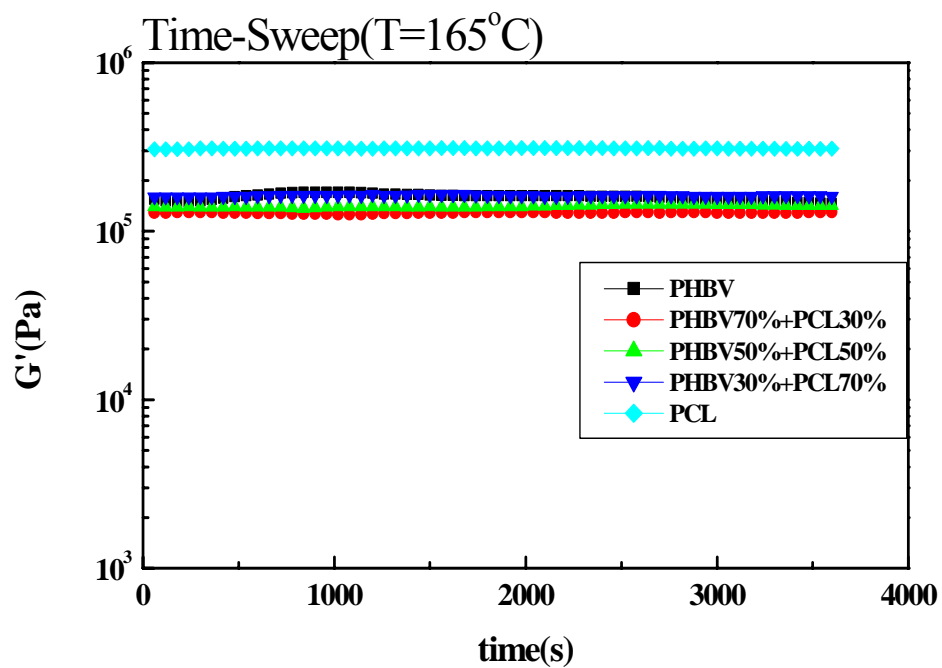


圖 5-18 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖

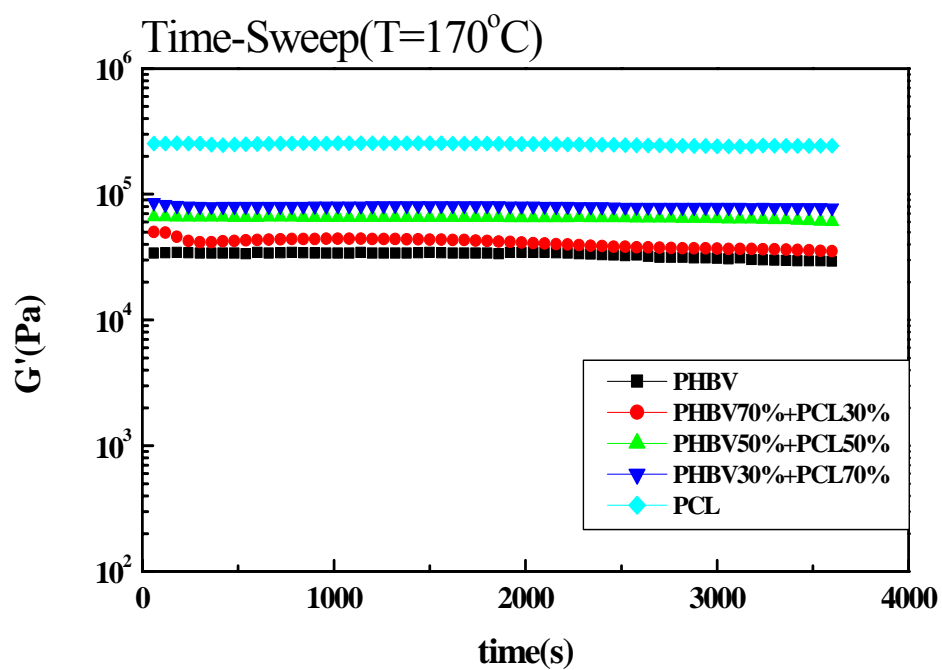


圖 5-19 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 170 之時間掃描圖

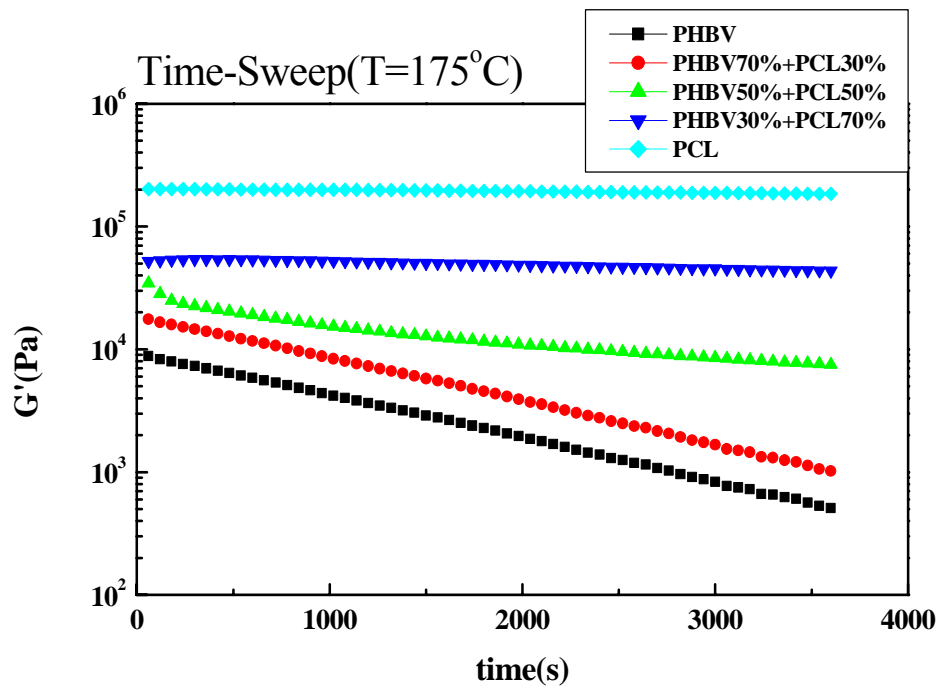


圖 5-20 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物溫度 175 之時間掃描圖

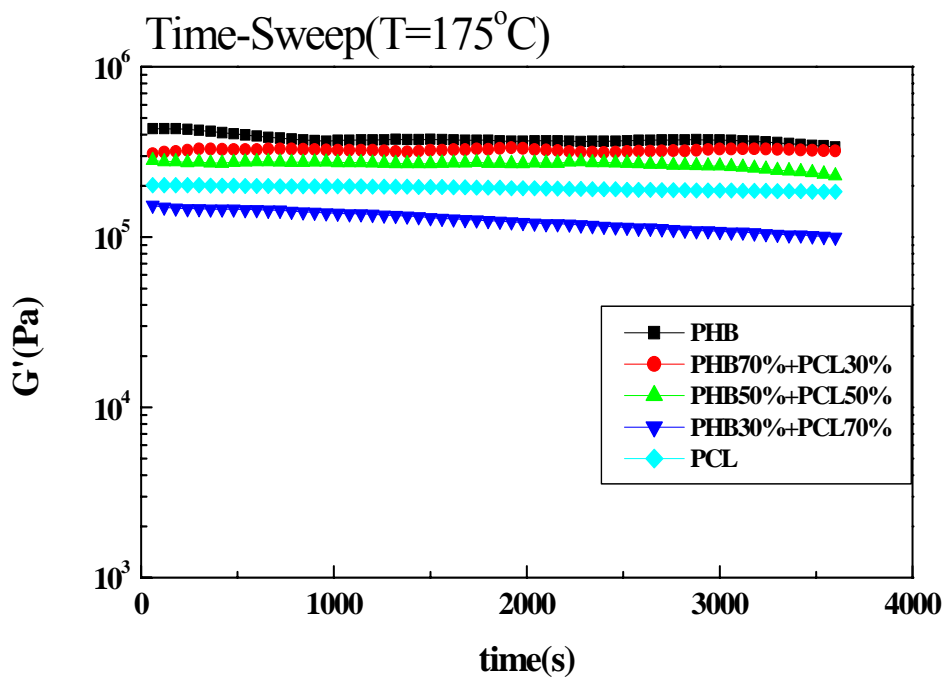


圖 5-21 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物溫度 175 之時間掃描圖

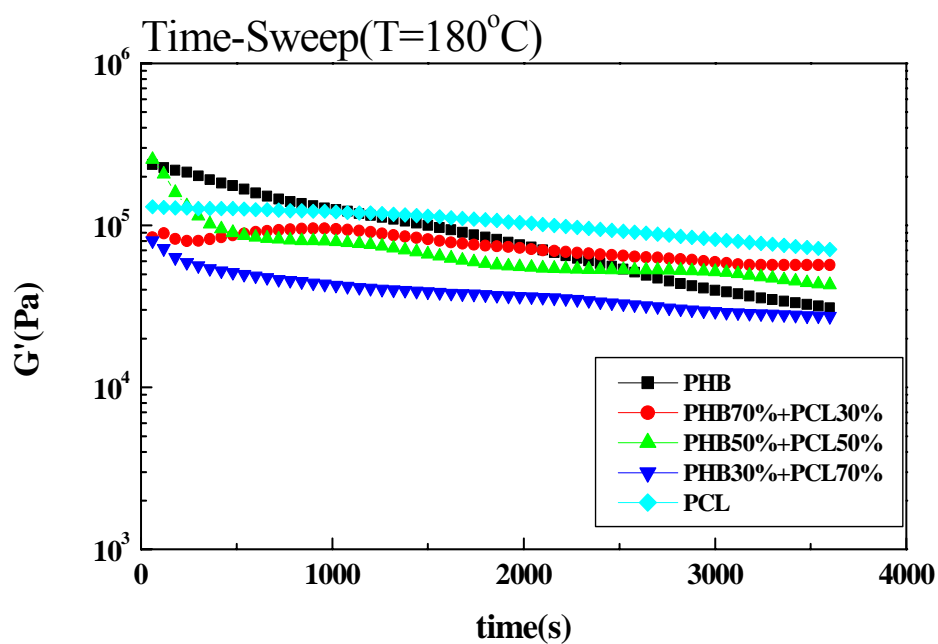


圖 5-22 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物溫度 180 之時間掃描圖

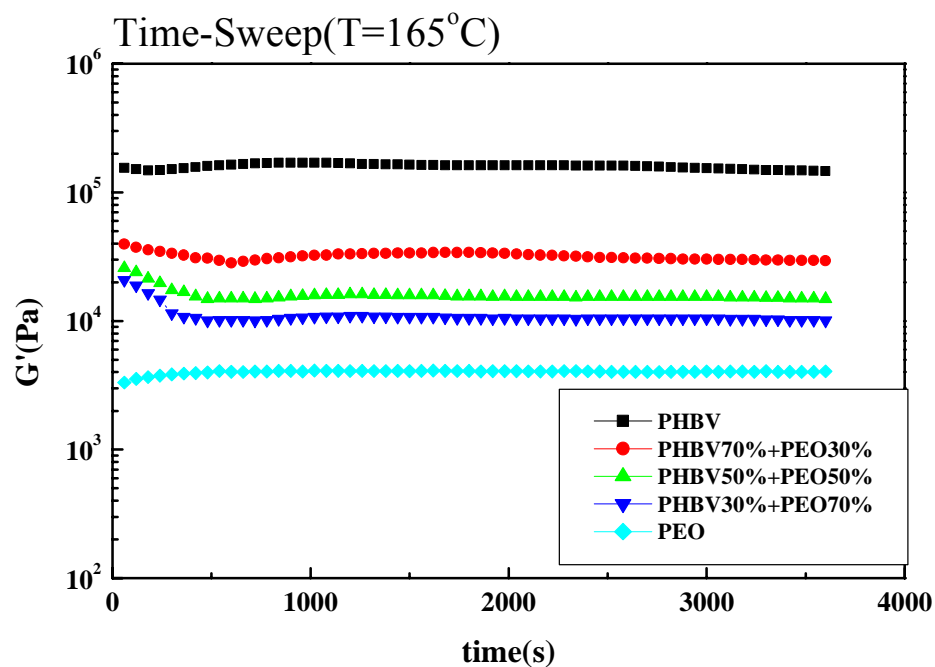


圖 5-23 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖
(melt blending)

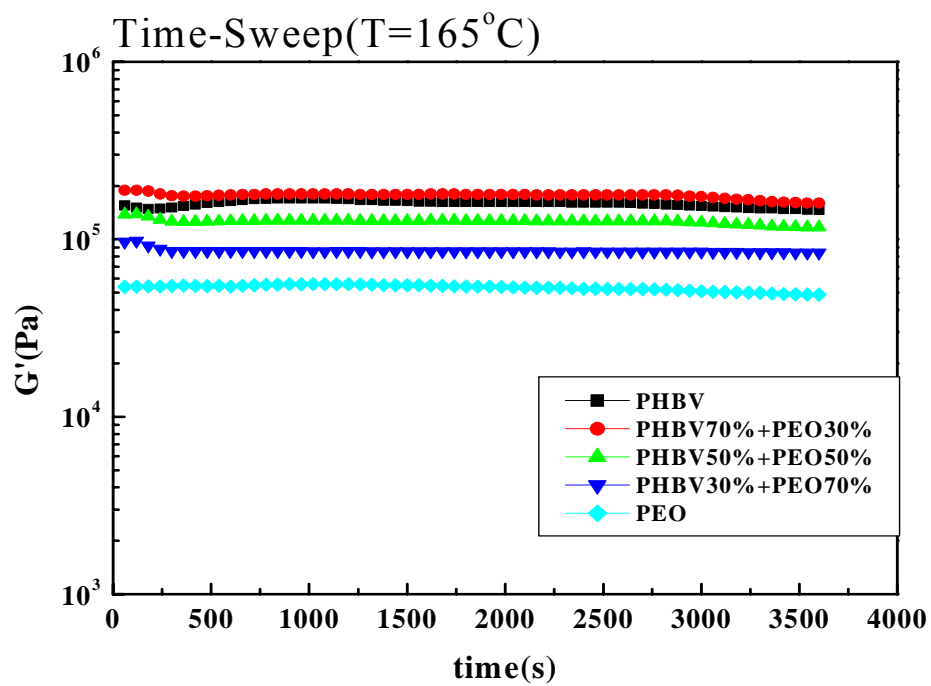


圖 5-24 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物溫度 165 之時間掃描圖
(solution blending)

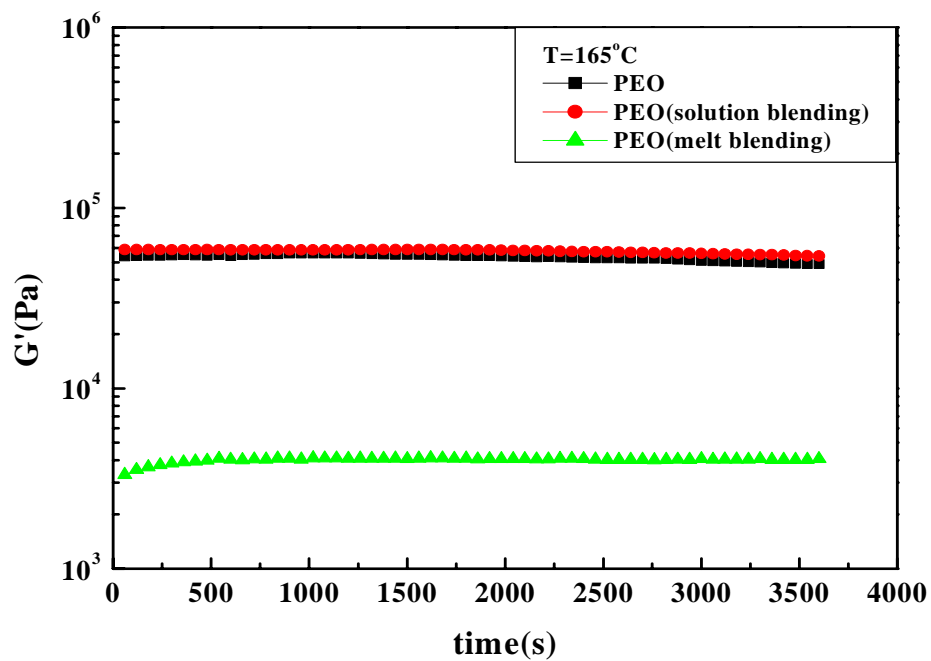


圖 5-25 不同製程之 PEO 時間掃描比較圖(solution blending)

5.3.2 加工條件對分子量的影響

聚摻合物的混煉加工方式有很多種。一般工業上常常利用機械式熔融摻合來製備聚摻合高分子材料。但此種方法常常須在高溫、高剪切率下加工，容易造成高分子的裂解，使得聚摻合物的機械性質因而降低。而若使用共溶劑法製備聚摻合高分子材料，則須使用大量的溶劑，對於經濟面與環境的考量是比較差的，但此方法較不易造成高分子的裂解。本研究選用的生物可分解塑膠PHB(V)是易遇熱降解的高分子，而PEO則是易水解。本小節討論PHBV與PEO經過不同製程時對分子量的影響，並可以藉此結果來探討其他的性質，並找出其最佳加工條件。

首先我們探討PHBV經過不同加工程序對分子量的影響。由表5-7可清楚的看到當PHBV(m.p.158)經過混煉機設定165 混煉15mins後分子量 M_w 降解至158,123g/mol，這也表示PHBV很容易受熱降解。當經過165 時間掃描1hr後分子量稍微的降至136,721 g/mol。。我們由上一小節時間掃描的結果可發現其影響對模數的影響並不大。當經過175 時間掃描1hr後分子量更降至73,391 g/mol，這也是為什麼在175 時間掃描之模數會呈現這麼不穩定下降的原因。

表5-8為不同製程對PEO分子量的影響。由表可知PEO未經任何程序加工之分子量 M_w 約為74,413g/mol，經過80 氯仿處理過一天後分

子量 M_w 稍微的降至73,944 g/mol，再經過165 時間掃描1hr後分子量 M_w 也略降至73,327 g/mol。而經過165 混煉機混煉15mins後分子量大幅降至65,066 g/mol，這表示在此程序中 PEO遭到水解情形很嚴重，這也嚴重的影響到其他性質的表現。我們若對照圖5-32則可以很明顯了解為何不同製程模數會有這麼大的變化。綜合以上的結果，可發現經過混煉機這個加工製程容易造成對分子量的影響，這是因為在混煉過程中較高的剪率會使得機體內溫度比設定高，其混煉過程中所使用的冷卻氣體，可能含定量的水氣，容易造成高分子的裂解與水解，而且高剪率本身也可能造成分子鏈斷裂，這也是值得注意的。

表 5-7 不同程序處理對 PHBV 分子量的影響

Sample	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)
PHBV (powder , without any processing)	258,253	121,112
PHBV (165 melt blending 15min)	158,123	72,848
PHBV (after 165 -time-sweep 1hr)	136,721	64,161
PHBV (after 175 -time-sweep 1hr)	73,391	43,972

表 5-8 不同製程對 PEO 分子量的影響

Sample	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)
PEO (powder , without any processing)	74,413	58,025
PEO (80 solution blending 1day)	73,944	56,669
PEO (165 melt blending 15min)	65,066	40,595
PEO(solution) (after 165 -time-sweep 1hr)	73,327	54,391

5.3.3 振幅掃描

圖 5-26~圖 5-28 為不同比例 PHBV/PCL、PHB/PCL 及 PHBV/PEO 聚摻合物之振幅掃描。此實驗固定一角頻率 $\omega = 100(1/s)$ ，變形量設定為 1 ~ 10%。圖中可看出各材料儲存模數(G')隨變形量的變化情形。在各個不同的聚摻合物比例皆可以找到一個線性的黏彈性範圍。所以選定在線性範圍內的變形量，再進行頻率掃描。

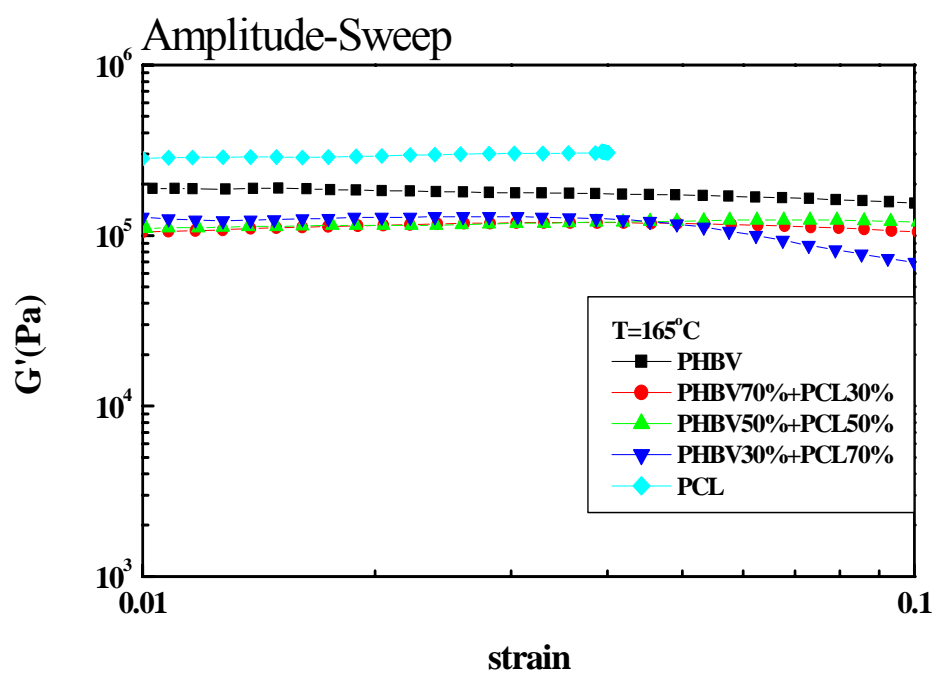


圖 5-26 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之振幅掃描圖

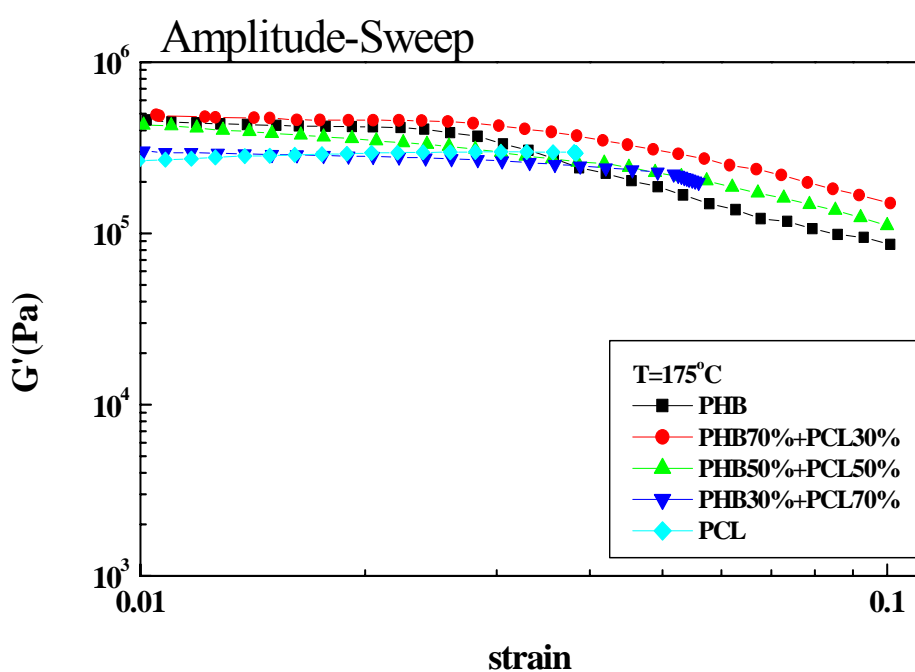


圖 5-27 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之振幅掃描圖

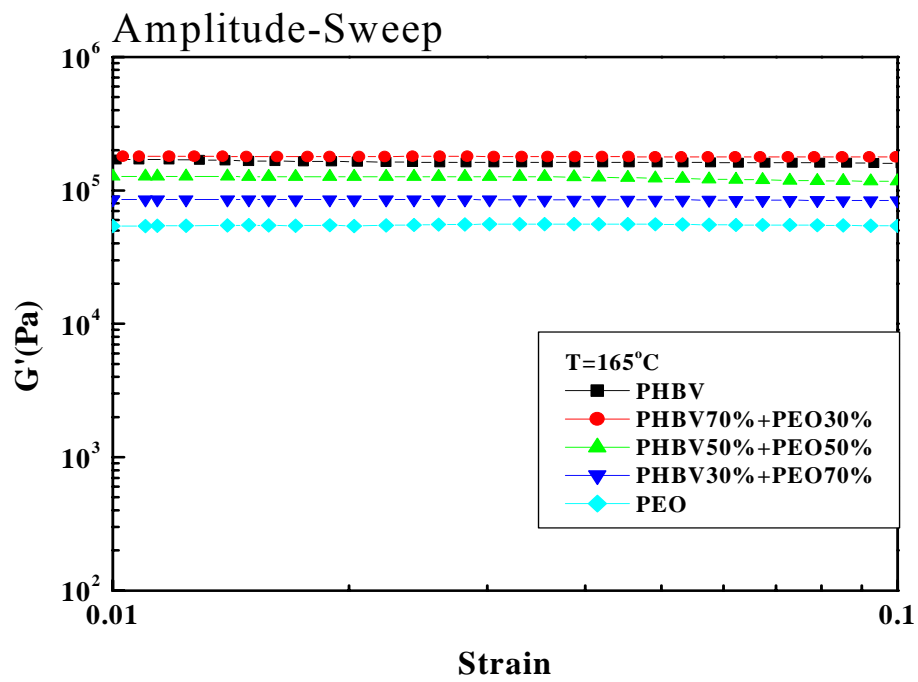


圖 5-28 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之振幅掃描(solution blending)

5.3.4 頻率掃描

圖5-29~ 5-30與圖5-32~5-33分別為PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合物之頻率掃描。實驗結果發現，其儲存模數與損失模數受到個別均聚物的影響，並無特殊受到連續相與分散相之間的特殊作用力，所以在任何摻合比例階遵守著混合的規律(rule of mix)。我們將二系統的頻率掃描繪製成Cole-Cole plot ($\log G'$ vs. $\log G''$)。圖5-31與5-34任何比例的組成都偏移出純均聚物曲線。這個結果依C.D. Han【47】的研究指出此類型系統則為不相容性系統，這與前面所測DSC結果相同。圖5-35與圖5-36為以共溶劑法製備之PHBV/PEO聚摻合物之頻率掃描。組成為PHBV70/PEO30時，其模數很接近純PHBV。這是因為在此組成時PEO很均勻的分散於PHBV中，而且與PHBV有良好的相容性質，所以表現出來的模數接近於PHBV，甚至高頻時PHBV70/PEO30還較高一點。而其他比例則模數隨著PEO加入量的增多而減少。同樣我們也將其繪製成Cole-Cole plot ($\log G'$ vs. $\log G''$)。圖5-37可發現組成為PHBV/PEO(70/30與50/50)時，曲線與純PHBV曲線幾乎重疊，而PHBV30/PEO70之曲線則與純PEO曲線重疊。C.D. Han的研究【47】指出當系統為相容性時，Cole-Cole plot($\log G'$ vs. $\log G''$)之圖形曲線不會隨組成不同而偏移出純料曲線。實驗結果與C.D. Han的研究比較，雖然有稍微的差異，但我們認為這也是一種相容性的行為。

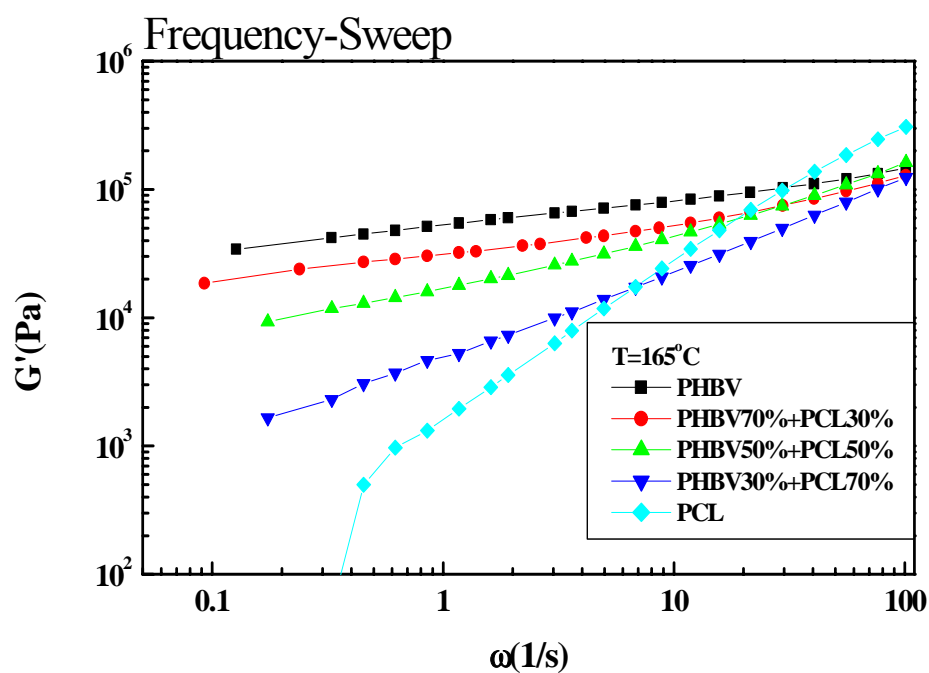


圖 5-29 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s.)

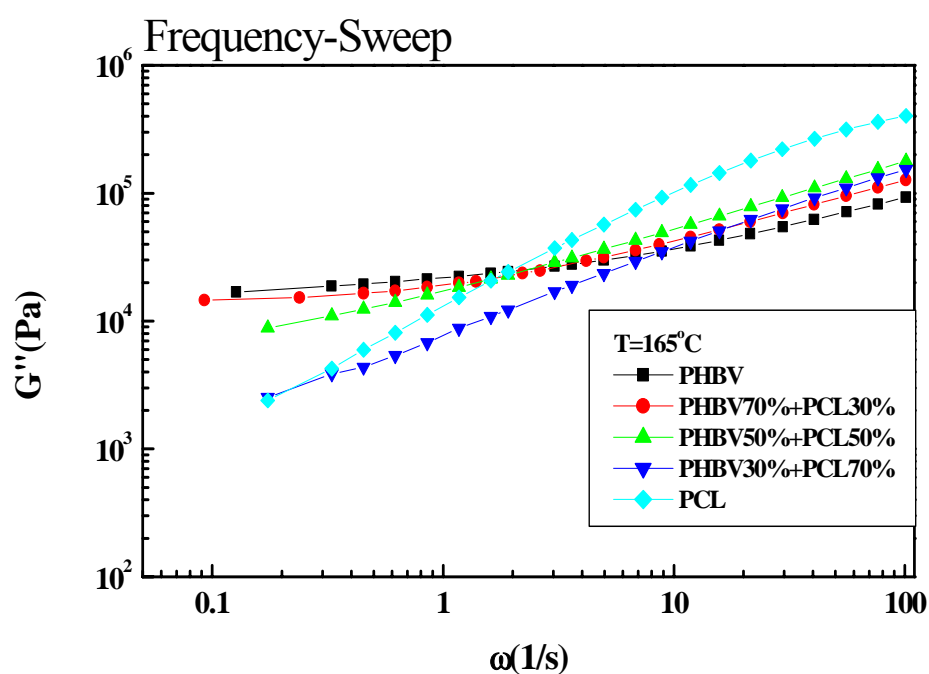


圖 5-30 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s.)

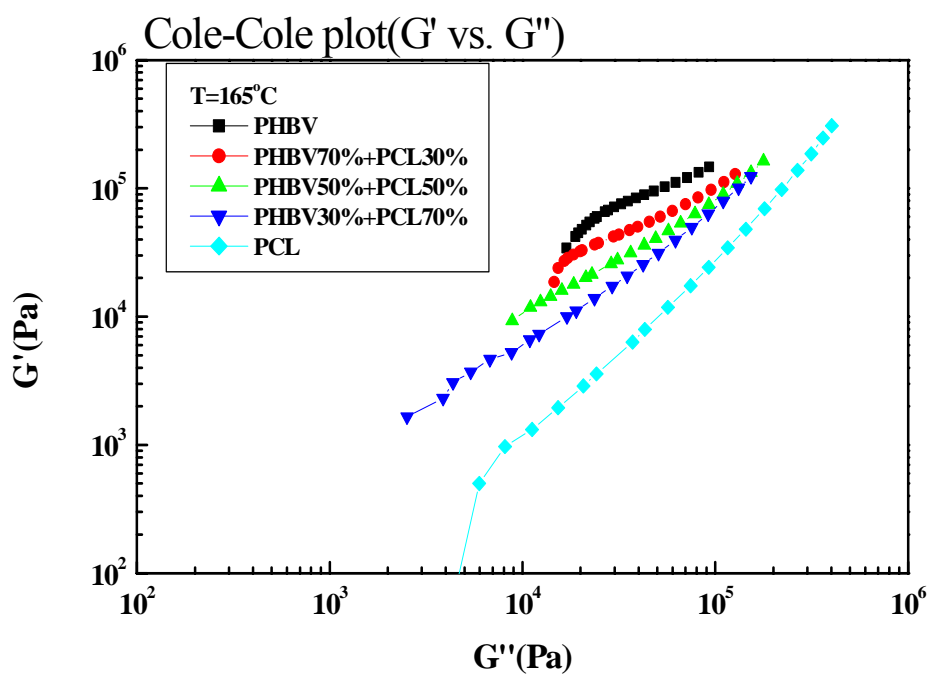


圖 5-31 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'')

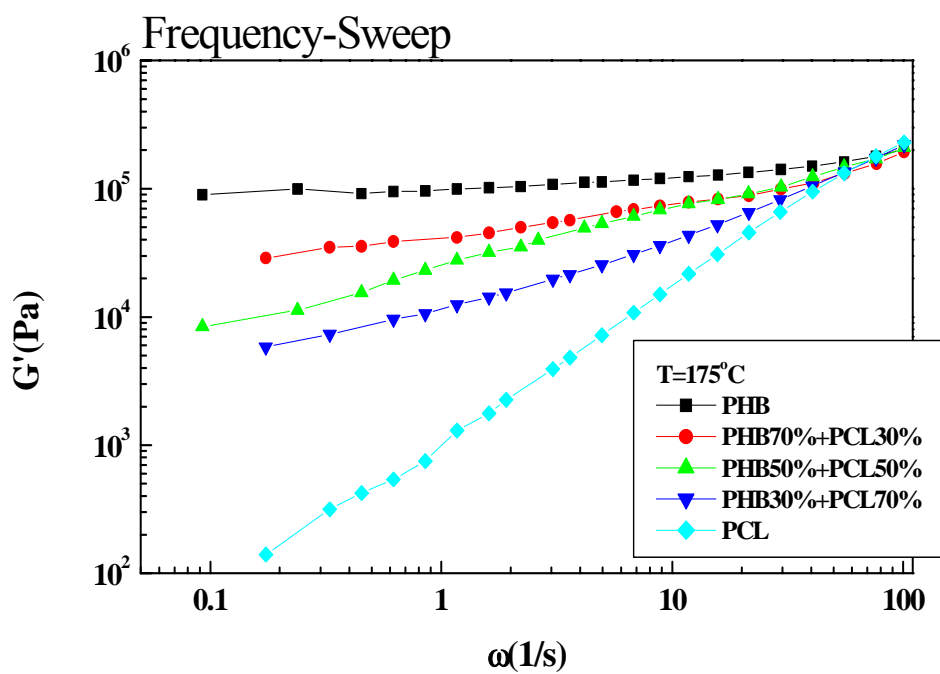


圖 5-32 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s. ω)

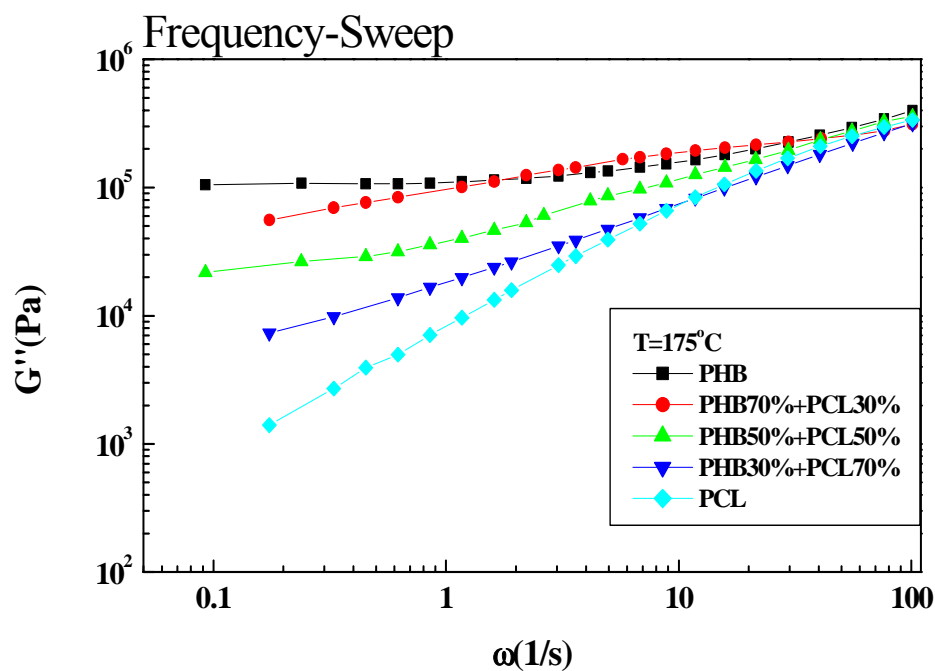


圖 5-33 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s. ω)

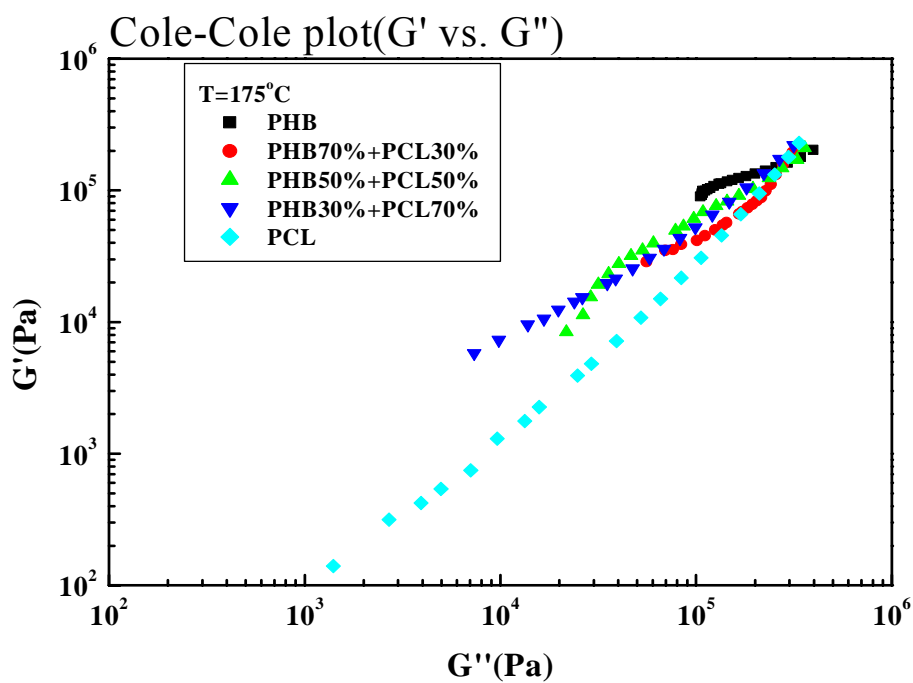


圖 5-34 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'')

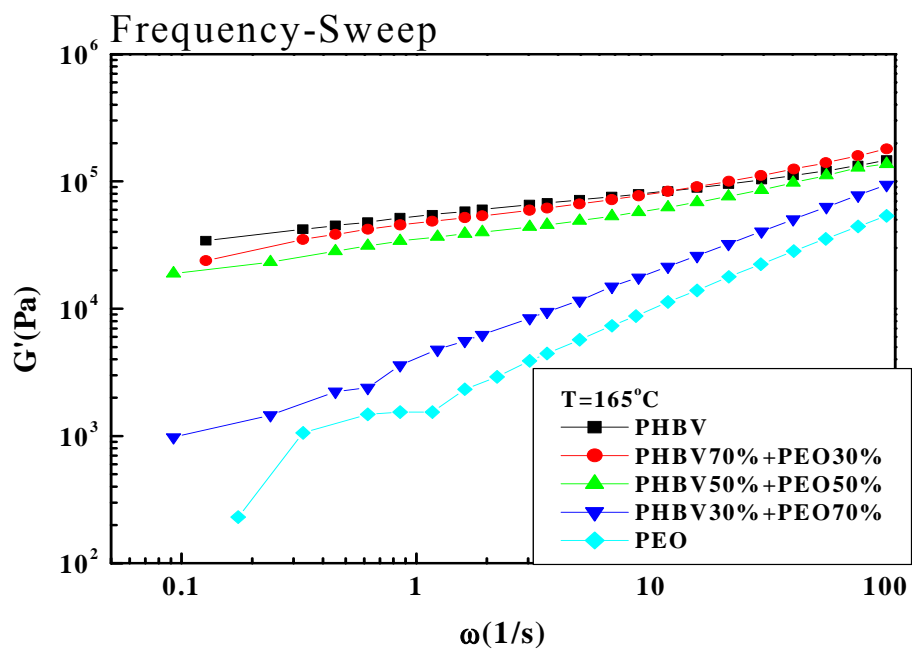


圖 5-35 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之頻率掃描圖(G' v.s. ω) (solution blending)

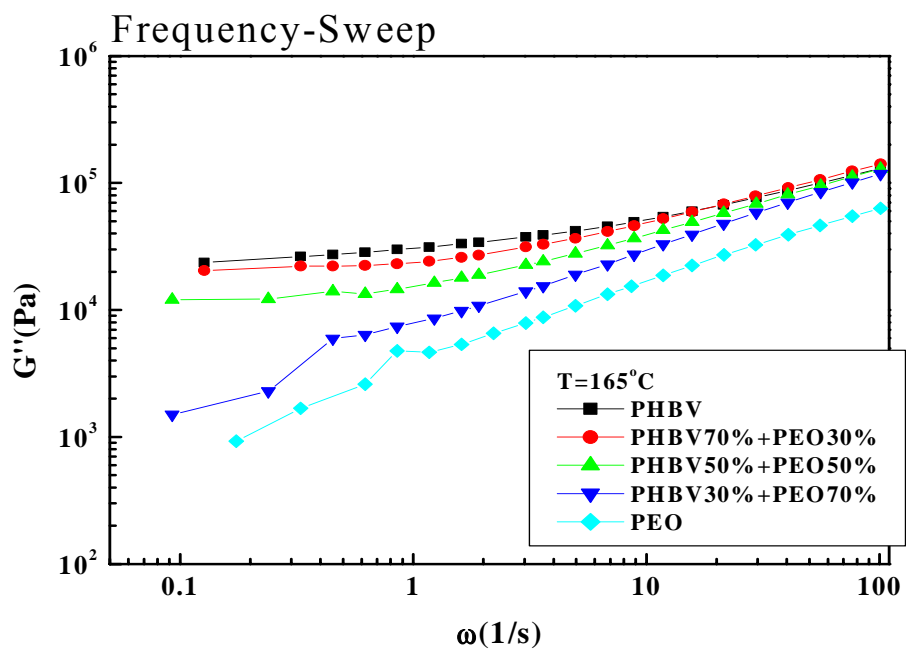


圖 5-36 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之頻率掃描圖(G'' v.s. ω) (solution blending)

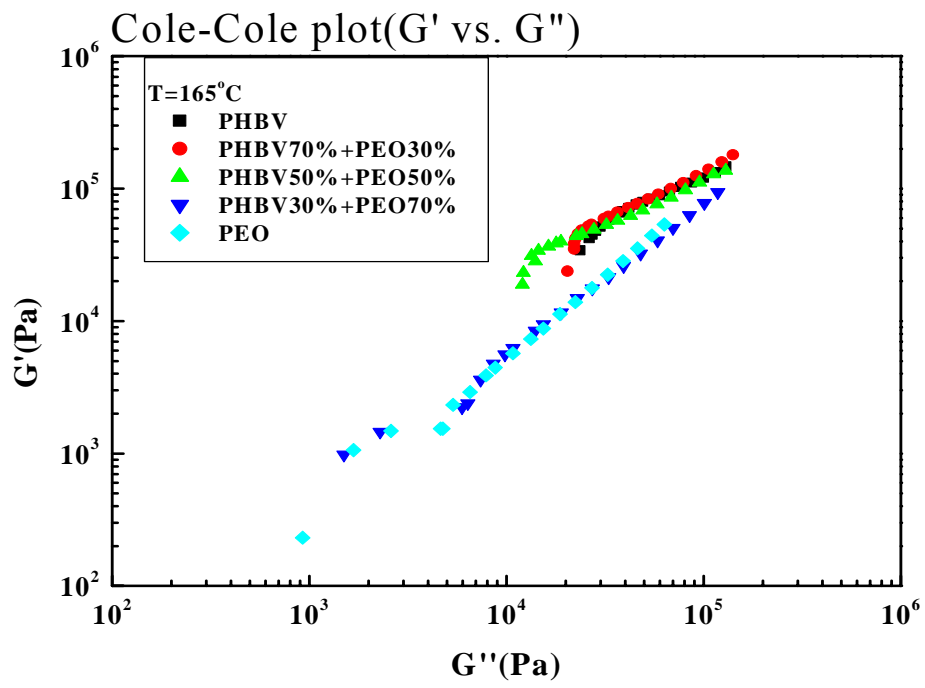


圖 5-37 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 Cole-Cole plot 圖(G' v.s. G'')
(solution blending)

5.3.5 聚摻合物之穩態剪切黏度

流動中阻礙流體流動的重要指標即是黏度；在工業界裡，一般以(MI)熔融流動指數表示高分子的加工性能，此種表示方法較為粗糙，因為隨著剪切率(shear rate)的不同，黏度的表現為隨著剪率之增大而呈現漸減的弧形曲線，稱為剪稀薄效應(shear thinning)，而不是熔融指標所展現的定值。黏度之剪稀薄為熔融流動中高分子鏈受到外加應力後所進行的解糾纏現象(disentanglement)。

而在聚摻合物系統中，除了材料的改質之外，降低黏度增進材料的流動性藉以提昇加工效能，使製程更有效率而節省成本亦為重要目的之一。而影響聚摻合系統黏度的因素在第三章中有評述。

5.3.5.1 不同比例摻合物對黏度的影響

圖5-38與圖5-39為PHBV/PCL與PHB/PCL聚摻合物之穩態剪切黏度圖。PHBV與PHB在一受到剪切力時，黏度即隨著剪應力增加而迅速的下降，即剪稀薄現象明顯；而PCL則在某一剪切率範圍內黏度皆在牛頓平原區。這主要是因為 PHBV與PHB有著側鏈官能基，使其高分子鏈易糾纏，糾纏密度大，所以在受到剪應力時就容易解糾纏，產生剪稀薄現象。而其他不同比例聚摻合物在低剪率時，黏度隨著PCL的加入降低，亦即可以達到加工效能的提昇。而圖5-40與5-41為不同方法製備PHBV/PEO聚摻合物之穩態剪切黏度圖。很明顯的看到不同

方法製備的PHBV/PEO聚摻合物，其黏度皆隨著PEO的加入量增多而降低，但其二者黏度有很大的不同。這是因為利用melt blending製備此聚摻合物，造成了PEO與PHBV分子量的降，雖然降低了整體的黏度，但這也造成了對其他機械性質不良的影響，這並不是一個好的加工程序。

這些不同組成的聚摻合物之流變行為的現象與相形態結構及其兩相間的交互作用有關，使聚摻合材料之黏度行為複雜化。我們將利用零剪切黏度之加成定律圖來探討聚摻合物兩相間的交互作用力。

5.3.5.2聚摻合物剪切黏度之加成定律

由於零剪切黏度在剪黏度曲線中為黏度穩定的部份，因此加成定律以材料之零剪切黏度與組成的變化，進行兩種不同材料之間的交互作用力的分析。

圖5-42與圖5-43分別為PHBV/PCL與 PHB/PCL之零剪率黏度對PHB(V)組成作圖。實驗結果顯示二系統皆為負偏差的現象。但二系統在PHBV30/PCL70與PHB30/PCL70組成時皆與加成定律的曲線很接近。這是因為PHBV與PHB在此組成分散於PCL中，即高黏度的聚合物分散於低黏度的聚合物中，所以其黏度遵守加成定律。這也符合C. D. Han將零剪率黏度與組成的關係分為四類之中的一個類型。而黏度呈現負偏差現象的原因，表示界面作用力較弱，容易產生滑動。圖

5-44為以solution blending 製備PHBV/PEO聚摻合系統之零剪率黏度對PHBV組成作圖。實驗結果顯示其黏度呈現正偏差現象。黏度呈現正偏差現象的原因，表示界面黏著力良好，滑動現象不易產生，使得黏度比理論值高，這也跟此系統為相容性有關。

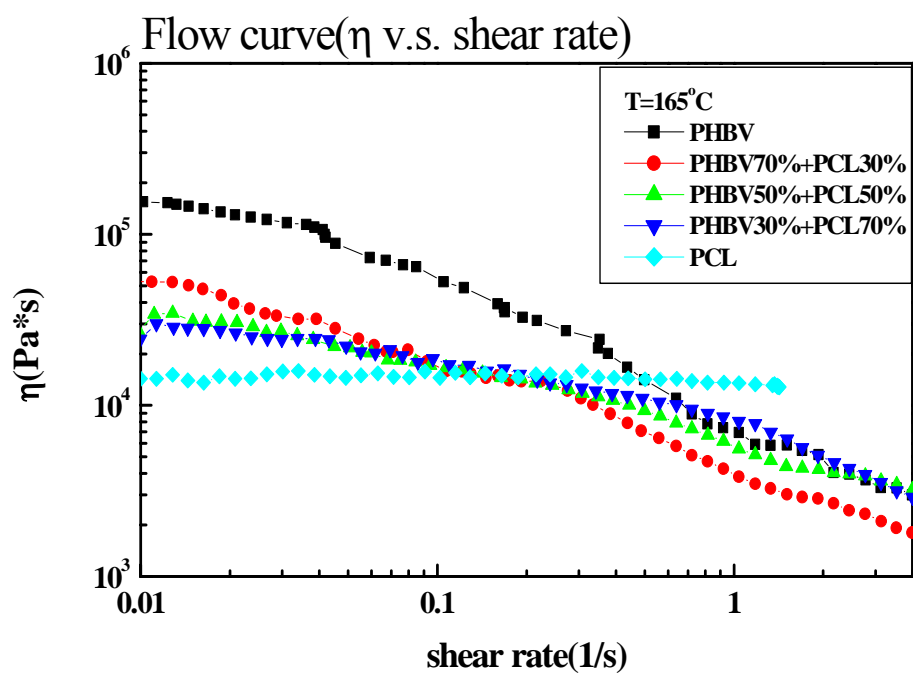


圖 5-38 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之穩態剪切黏度

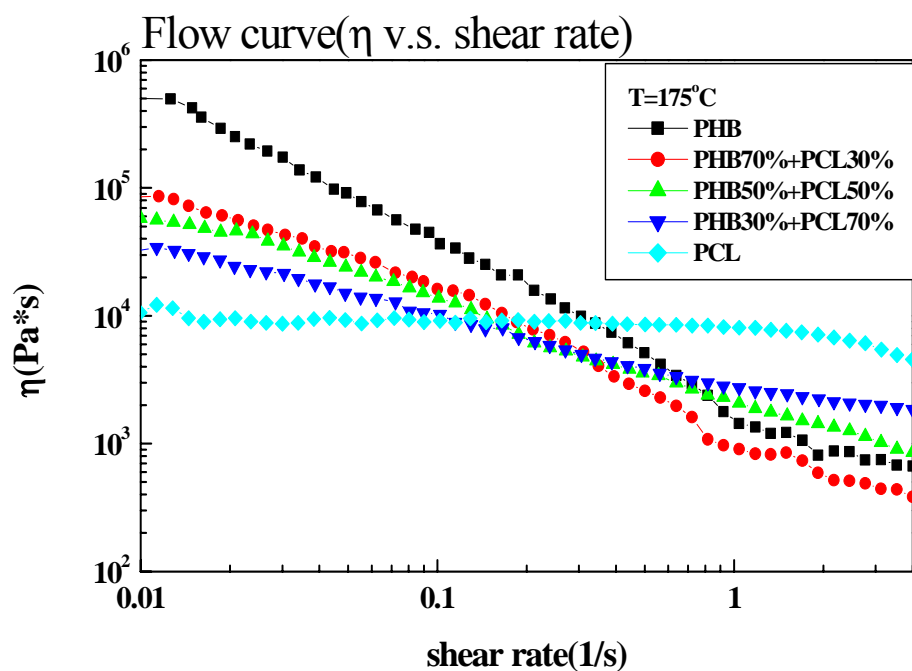


圖 5-39 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之穩態剪切黏度

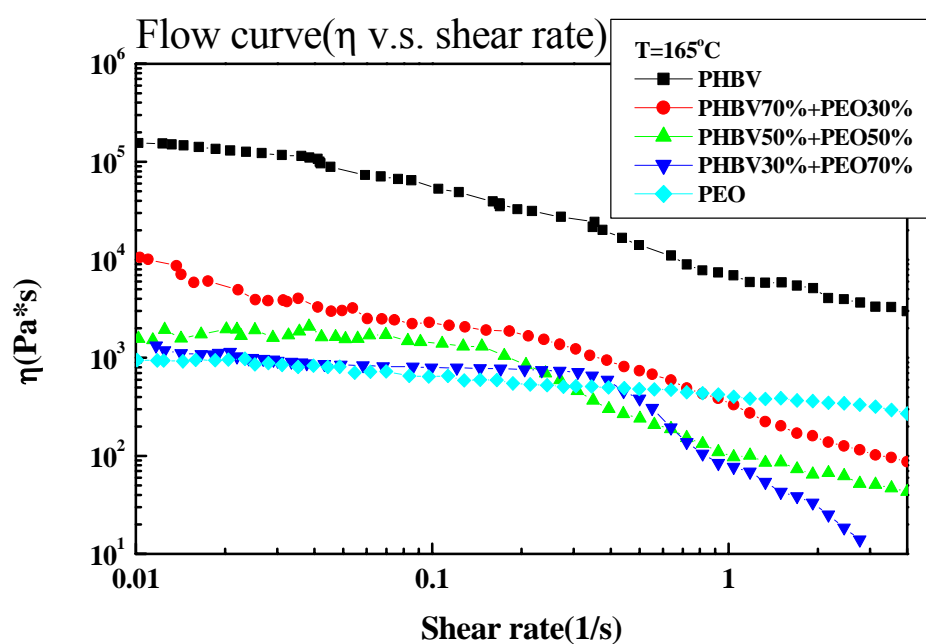


圖 5-40 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之穩態剪切黏度(melt blending)

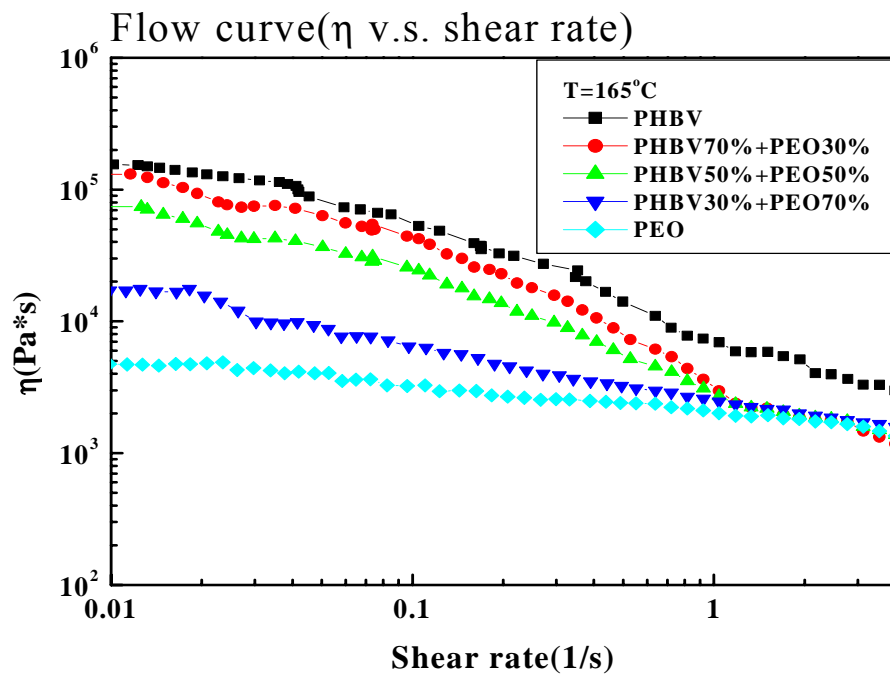


圖 5-41 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之穩態剪切黏度
(solution blending)

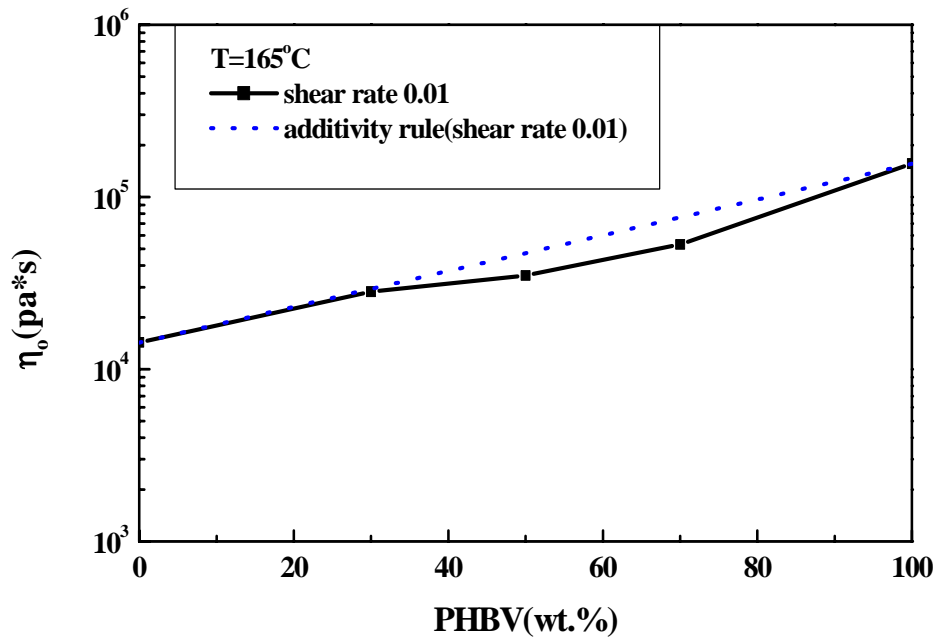


圖 5-42 PHBV/PCL 聚摻合物之零剪率黏度對 PHBV 組成成分圖

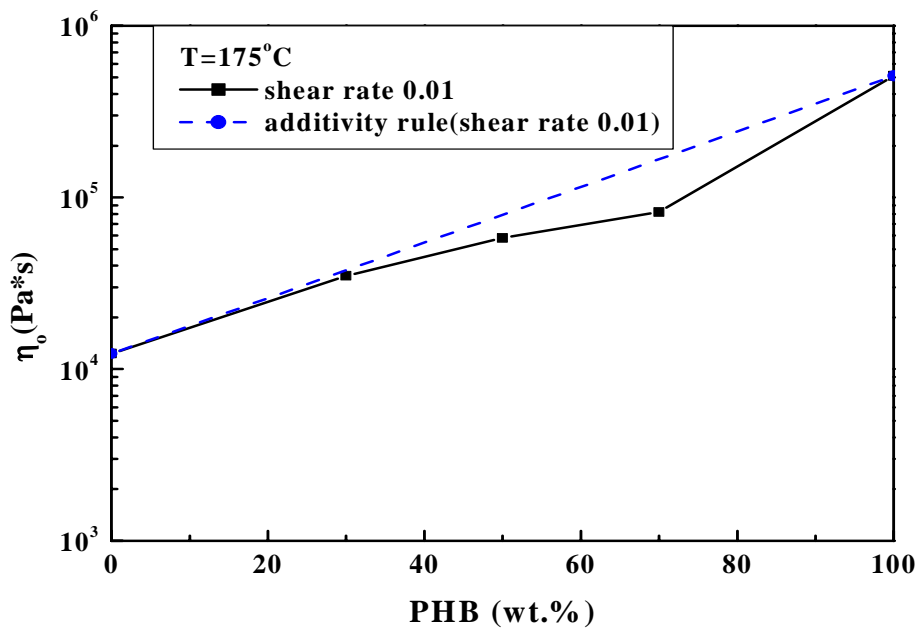


圖 5-43 PHB/PCL 聚摻合物之零剪率黏度對 PHB 組成成分圖

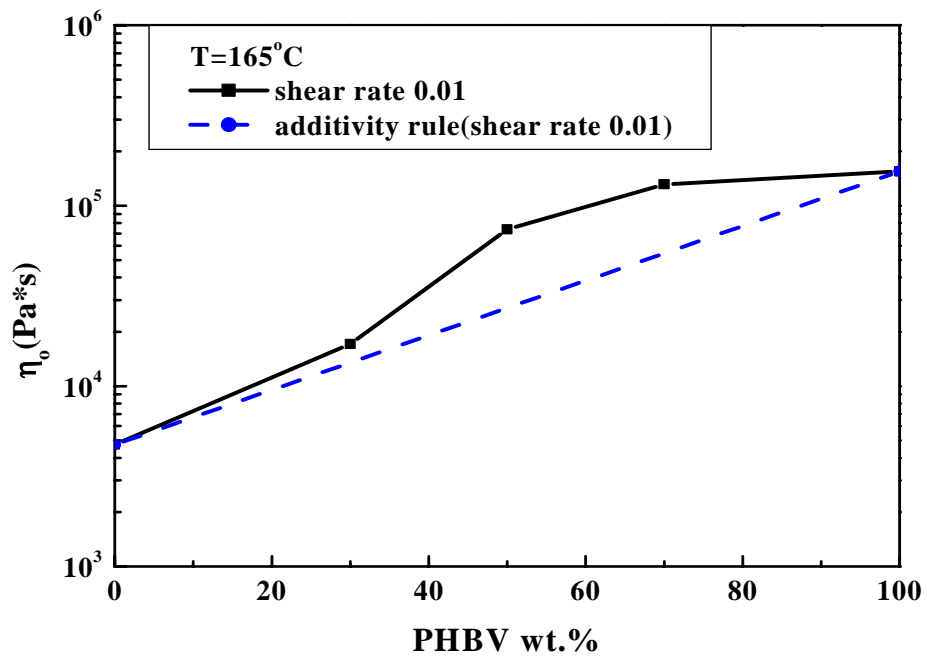


圖 5-44 PHBV/PEO 聚摻合物之零剪率黏度對 PHBV 組成成分圖
(solution blending)

5.4TGA 熱重損失分析

圖5-45至圖5-48為PHBV/PCL、PHB/PCL與PHBV/PEO聚摻合物的TGA圖，並以重量損失10%時的溫度，定義為裂解溫度(T_d)，表5-9~5-10為PHBV/PCL及PHB/PCL聚摻合物的裂解溫度(T_d)。由圖與表顯示純PHBV T_d 約241、PHB之 T_d 約為243。由圖5-45與圖5-46中可以很清楚的看到聚摻合物有二段裂解的溫度，第一段為PHBV或PHB的裂解溫度，第二段為PCL的裂解溫度，這也表示這些摻合是屬於單純的物理摻合。由圖5-45與圖5-46我們可以看到在第一段裂解溫度隨著PCL添加的量增加而往高溫移動，提高了系統的熱穩定性。圖5-47與5-48分別為以融溶混煉法與共溶劑法製備之PHBV/PEO聚摻合物之TGA圖。由實驗結果的顯示，雖然PHBV/PEO為相容性系統，但亦出現兩段的裂解溫度，第一段屬於PHBV的 T_d ，第二段屬於PEO的 T_d 。

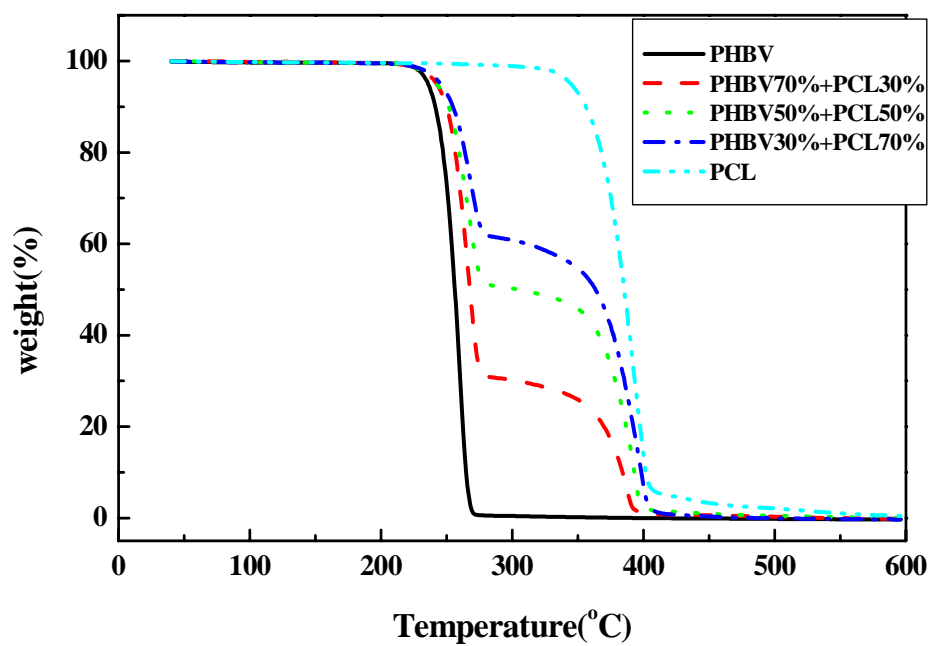


圖 5-45 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 TGA 圖

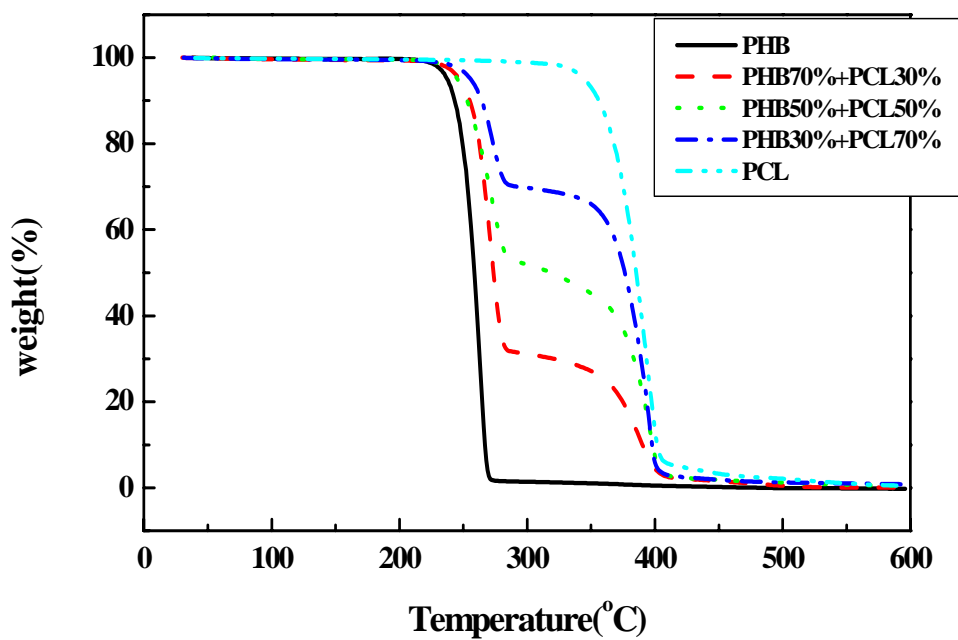


圖 5-46 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 TGA 圖

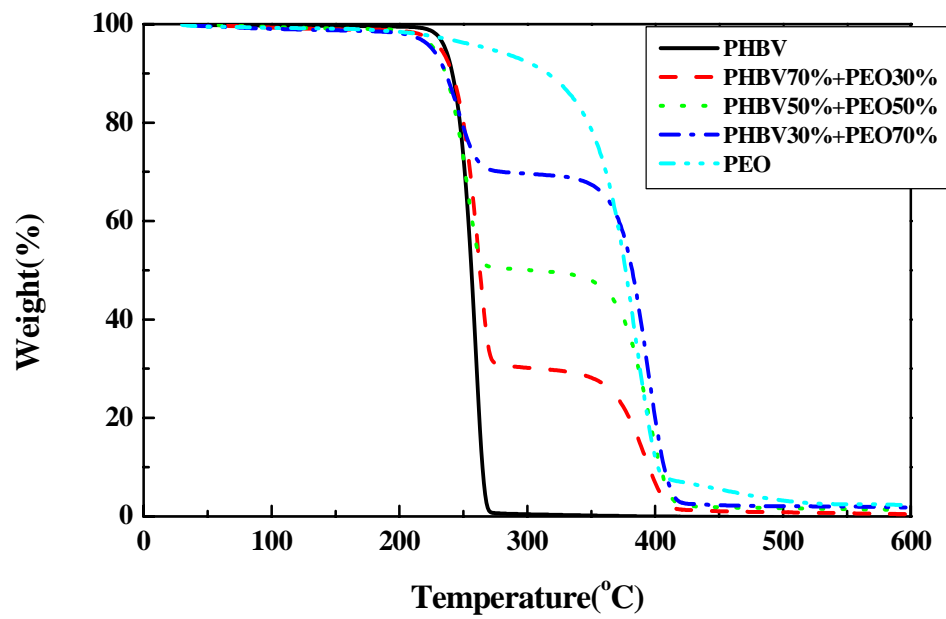


圖 5-47 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 TGA 圖
(melt blending)

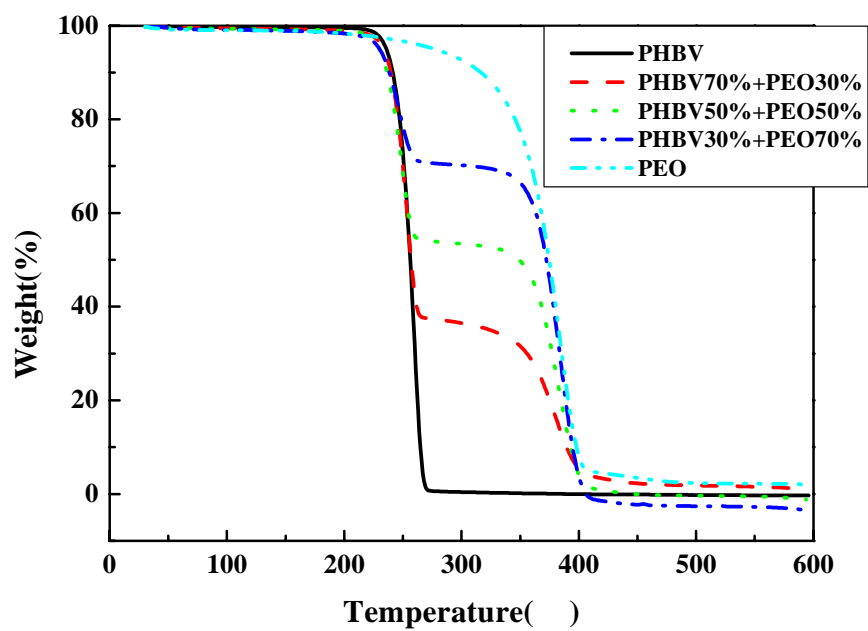


圖 5-48 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 TGA 圖
(solution blending)

表 5-9 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之第一段 T_d

Sample	第一段 T_d ()
PHBV	243
PHBV70/PCL30	249
PHBV50PCL50	251
PHBV30/PCL70	254
PCL	356

表 5-10 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之第一段 T_d

Sample	第一段 T_d ()
PHB	245
PHB70/PCL30	255
PHB50PCL50	253
PHB30/PCL70	264
PCL	356

5.5 DMA 動態機械性質分析

DMA 動態機械分析除了可以判別各種不同聚摻合物的相容性【60】，並可得知其固態時的模數變化。

圖 5-49 與圖 5-50 可以看出 PHBV/PCL 與 PHB/PCL 不同摻合比例之固態儲存模數隨溫度的變化。實驗結果可發現 PHBV/PCL 與 PHB/PCL 摻合系統之成分比例為 70/30 與 50/50 時，其性質較接近於 PHBV 或 PHB；而成分比例為 30/70 時性質較接近 PCL。這是由於在 70/30 與 50/50 這兩種成分比例時，PHB(V)在相型態上是屬於連續相的；在成分比例 30/70 時，PCL 是屬於連續相的。表 5-11 與 5-12 分別為不同比例 PHBV/PCL 與 PHB/PCL 於 25 °C 時之固態儲存模數。不同比例對模數的變化，PHBV/PCL 與 PHB/PCL 兩系統皆呈現單一互補的效果，並無特殊作用力使其模數異常的增加或減少，但於常溫下 PHB(V)對 PCL 則有一個補強的效果。由圖 5-51 之實驗結果可發現 PHBV/PEO 摻合系統之成分比例為 70/30 與 50/50 時，其性質較接近於 PHBV，而且其模數皆很接近 PHBV，這是因為再此二種比例時，PHBV 為一個主相，而 PEO 很均勻摻混在 PHBV 裡且呈現很好的相容性；而比例為 30/70 時，性質較接近於 PEO 且其模數皆很接近 PEO，這原因正好與上面相反。表 5-13 為 PHBV/PEO 於 25 °C 時之固態儲存模數，由數值可以發現 PHBV/PEO 摻合系統之成分比例為

70/30 與 50/50 時 , PHBV 對 PEO 有一個很大的補強效果。

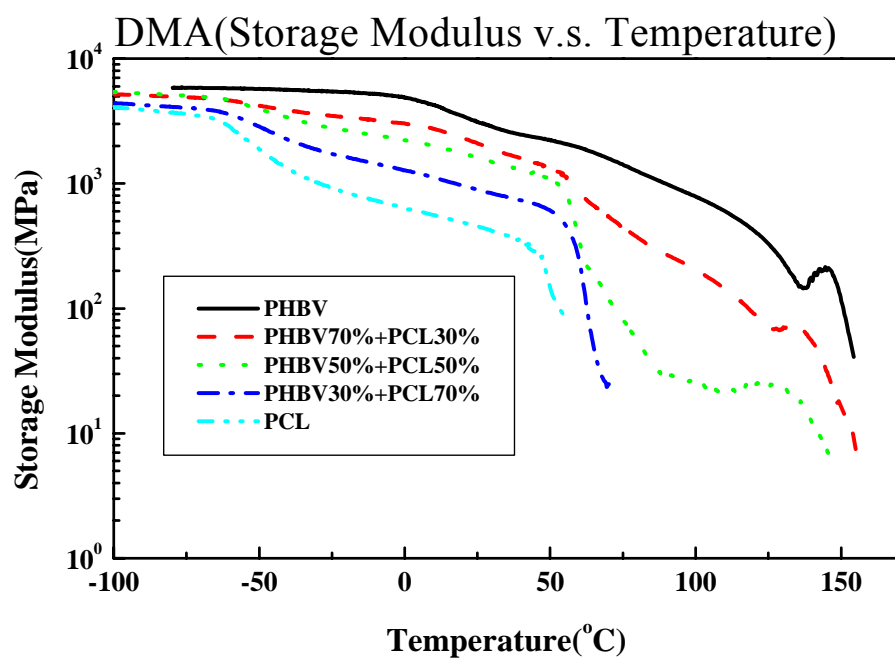


圖 5-49 不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物之 DMA 圖
(Storage Modulus v.s. Temperature)

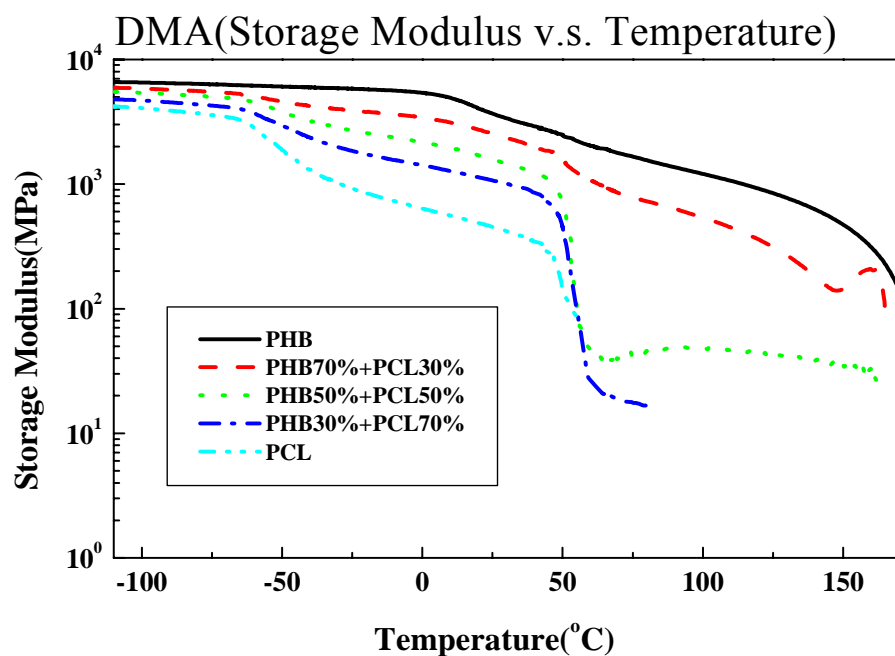


圖 5-50 不同比例 PHB/PCL 聚摻合物之 DMA 圖
(Storage Modulus v.s. Temperature)

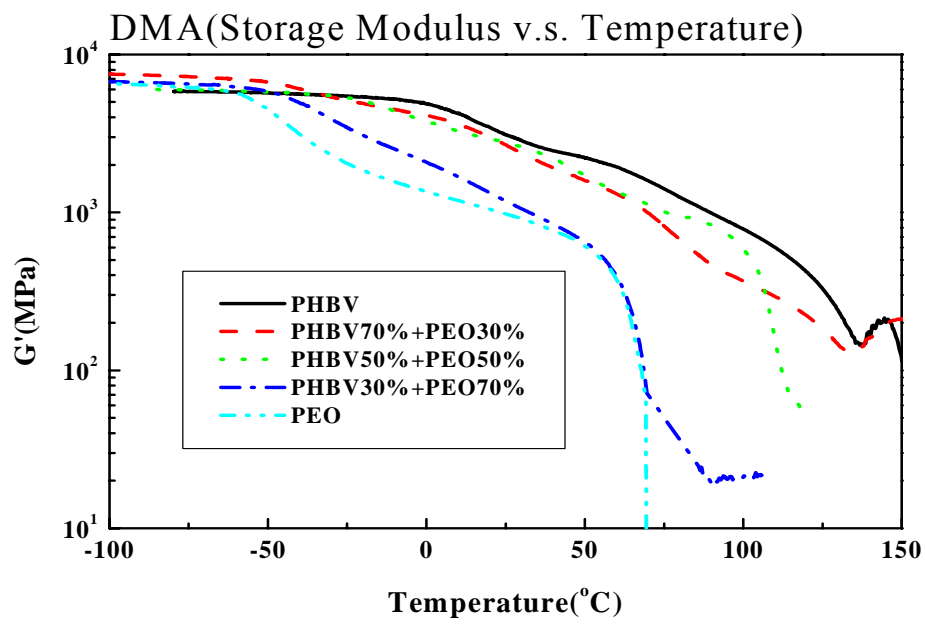


圖 5-51 不同比例 PHBV/PEO 聚摻合物之 DMA 圖
(Storage Modulus v.s. Temperature)

表 5-11PHBV/PCL 不同比例聚摻

合物於 25 之 Storage modulus

比較

Sample	Storage modulus (Mpa)
PHBV	3,103
PHBV70/PCL30	2,096
PHBV50PCL50	1,602
PHBV30/PCL70	894
PCL	454

表 5-12PHB/PCL 不同比例聚摻

合物於 25 之 Storage modulus

比較

Sample	Storage modulus (Mpa)
PHB	3,670
PHB70/PCL30	2,527
PHB50PCL50	1,580
PHB30/PCL70	1,067
PCL	454

表 5-13PHBV/PEO 不同比例聚摻合物於 25 之 Storage modulus 比較

(solution blending)

Sample	Storage modulus (Mpa)
PHBV	3,120
PHBV70/PEO30	2,675
PHBV50/PEO50	2,781
PHBV30/PEO70	1,180
PEO	978

5.6 機械性質之拉昇測試

本實驗利用拉伸試驗機來測試 PHBV/PCL、PHB/PCL 與 PHBV/PEO 之聚摻合物的抗張強度(Tensile Strength)與斷裂拉伸率(Elongation at Break)。

抗張強度的計算：
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

斷裂拉伸率的計算：
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

其中 σ ：抗張強度(Tensile Strength)

F ：Deformation force

A ：cross-sectional area of the gage region

ΔL ：the change in sample gage length($L-L_0$)

L_0 ：initial length

我們以 PHBV 為例計算如下：

測得的三次 Deformation force 分別為 4.285、5.023、4.856kgf，而其薄膜的厚度分別為 97、111、106 μm ，寬為 0.7cm。其拉伸長度 ΔL 分別為 0.3、0.3、0.4cm。

Tensile Strength：

$$\Rightarrow \sigma_1 = \frac{4.285 \text{kgf} \times 2.205 \frac{\text{lbf}}{\text{kgf}} \times 4.4482 \frac{\text{N}}{\text{lbf}}}{97 \times 10^{-6} \text{m} \times 0.7 \times 10^{-2} \text{m}} = 61.89 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 61.89 \text{MPa}$$

$$\Rightarrow \sigma_2 = \frac{5.023 \text{kgf} \times 2.205 \frac{\text{lbf}}{\text{kgf}} \times 4.4482 \frac{\text{N}}{\text{lbf}}}{111 \times 10^{-6} \text{m} \times 0.7 \times 10^{-2} \text{m}} = 63.41 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 63.41 \text{MPa}$$

$$\Rightarrow \sigma_3 = \frac{4.856 \text{ kgf} \times 2.205 \frac{\text{lbf}}{\text{kgf}} \times 4.4482 \frac{\text{N}}{\text{lbf}}}{106 \times 10^{-6} \text{ m} \times 0.7 \times 10^{-2} \text{ m}} = 64.19 \times 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 64.19 \text{ MPa}$$

$$\Rightarrow \text{平均抗張強度 } \bar{\sigma} = \frac{61.89 + 63.41 + 64.19}{3} = 63.16 \text{ MPa}$$

Elongation at Break :

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{0.3}{2.4} \times 100\% = 12.5\%$$

$$\Rightarrow \varepsilon_2 = \frac{0.3}{2.4} \times 100\% = 12.5\%$$

$$\Rightarrow \varepsilon_3 = \frac{0.35}{2.4} \times 100\% = 14.5\%$$

$$\Rightarrow \text{平均斷裂拉伸率 } \bar{\varepsilon} = \frac{12.5\% + 12.5\% + 14.5\%}{3} = 13.2\%$$

拉伸試驗結果如表 5-14 至表 5-15，由實驗結果我們可以得知 PHBV 之抗張強度(Tensile strength)約 63.16Mpa，斷裂拉伸率(Elongation at Break)約為 13.2%；而 PCL 約為 37.71MPa，斷裂拉伸率約為 750%，其他不同比例 PHBV/PCL 聚摻合物的抗張強度與斷裂拉伸率如表 5-14。並以抗張強度對組成成分作圖，如圖 5-52。由圖可以發現 PHBV/PCL 聚摻合物之抗張強度隨著 PCL 的加入量增加而遞減，而且呈現負偏差的行為，這是不相容性聚摻物的行為之一。而 PHBV/PCL 的斷裂拉伸率部分，在 PHBV30/PCL70 時有很大的提昇，斷裂拉伸率提昇約為 250%，這是因為在此比例 PCL 已形成連續相，主導著整個的系統，彌補了 PHBV 斷裂拉伸率低的缺點。PHB 的抗張強度較 PHBV 高約為 71.17MPa。圖 5-53 為 PHB/PCL 之抗張強度對組成成分作圖。比較圖 5-52 與 5-53 可以發現 PHB/PCL 聚摻合物

有較大的負偏差行為，而且在 PHB50/PCL50 成分比例時有最低值。而這些行為我們也從 SEM 圖可以發現，PHB/PCL 的分散相大小較 PHBV/PCL 大且在比例 PHB50/PCL50 時有嚴重相分離的情形產生，使得 PHB50/PCL50 的 Tensile strength 有一最低值。以混煉機製備 PHBV/PEO 聚摻合物，其抗張強度隨著 PEO 量的加入而大幅的降低。這是因為在混煉過程 PEO 水解的關係，分子量下降，使得整體結構不穩定，所以抗張強度就會大幅的降低。以共溶液法製備的 PHBV/PEO 聚摻合物，其抗張強度呈現單一互補的情形(圖 5-54)，與 PHB(V)/PCL 系統有很大的差別。這是因為 PHBV 與 PEO 之間的相容性質很好，雖然沒有使抗張強度特殊異常的提昇，但也沒有像 PHB(V)/PCL 不相容性系統產生很大的負偏差現象。而其斷裂拉伸率皆介於 12%~18%之間(表 5-17)。

表 5-14 不同比例 PHBV/PCL 之拉伸強度與斷裂拉伸率

Sample	拉伸強度 σ (Mpa)			平均 $\bar{\sigma}$ (MPa)	斷裂拉伸率 ε (%)
	第一次	第二次	第三次		
PHBV	61.89	63.41	64.19	63.16	13.2±0.9
PHBV70/PCL30	47.98	47.84	52.96	49.59	6.3±1.5
PHBV50/PCL50	38.59	40.98	40.18	39.92	15±0
PHBV30/PCL70	39.06	38.4	37.36	38.27	250±9
PCL	35.33	40.75	37.06	37.71	750±113

表 5-15 不同比例 PHB/PCL 之拉伸強度與斷裂拉伸率

Sample	拉伸強度 σ (Mpa)			平均 $\bar{\sigma}$ (MPa)	斷裂拉伸率 ε (%)
	第一次	第二次	第三次		
PHB	67.03	68.24	66.88	67.38	8.3±0
PHB70/PCL30	44.6	40.73	42.73	42.69	8.3±1.7
PHB50/PCL50	24.21	27.45	24.4	25.35	11.1±0.9
PHB30/PCL70	34.22	36.79	34.3	35.1	63.2±6.4
PCL	35.33	40.75	37.06	37.71	750±113

表 5-16 不同比例 PHBV/PEO 之拉伸強度與斷裂拉伸率(melt blending)

Sample	拉伸強度 σ (Mpa)			平均 $\bar{\sigma}$ (MPa)	斷裂拉伸率 ε (%)
	第一次	第二次	第三次		
PHBV	61.89	63.41	64.19	63.16	13.2±0.9
PHBV70/PEO30	28.4	28.8	27.65	28.28	12.5±1
PHBV50/PEO50	14.62	14.33	15.79	14.91	10.4±0
PHBV30/PEO70	12.09	13.59	12.88	12.85	12.5±1
PEO	13.7	12.5	13.2	13.1	10.4±0.9

表 5-17 不同比例 PHBV/PEO 之拉伸強度與斷裂拉伸率
(solution blending)

Sample	拉伸強度 σ (Mpa)			平均 $\bar{\sigma}$ (MPa)	斷裂拉伸率 ε (%)
	第一次	第二次	第三次		
PHBV	65.0	65.6	64.82	65.14	13.2±0.9
PHBV70/PEO30	52.5	54.1	53.2	53.3	16.7±1
PHBV50/PEO50	42.8	42.2	44.5	43.2	13.2±0.9
PHBV30/PEO70	36.3	35.5	37.9	36.6	12.5±0
PEO	27.5	25.9	28.3	27.2	17.4±1

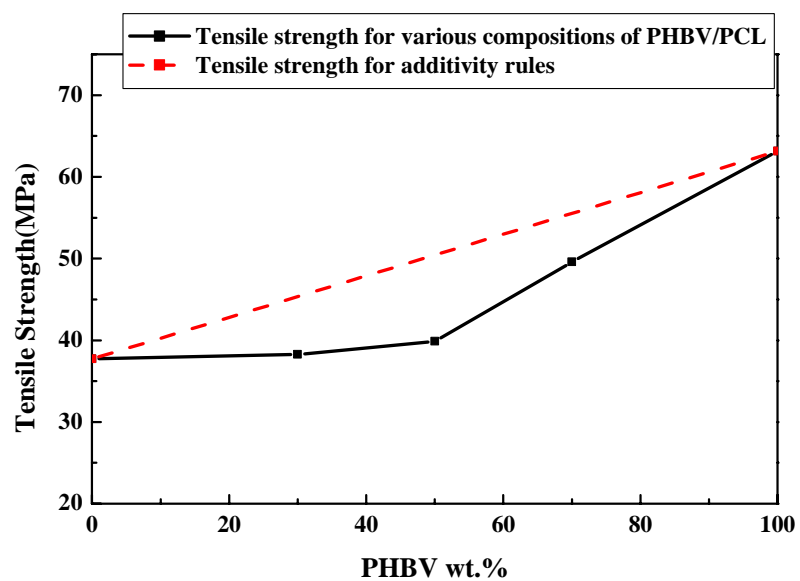


圖 5-52 PHBV/PCL 聚摻合物之抗張強度對 PHBV 組成成分圖

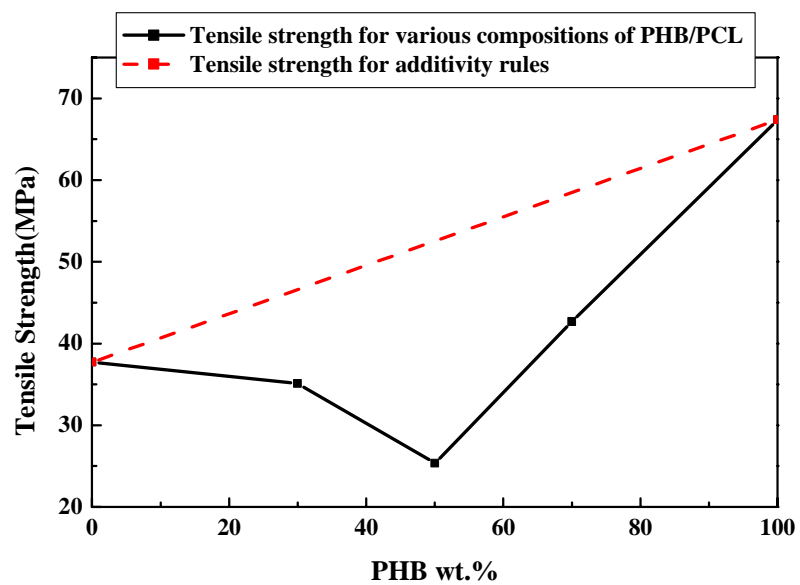


圖 5-53 PHBV/PCL 聚摻合物之抗張強度對 PHB 組成成分圖

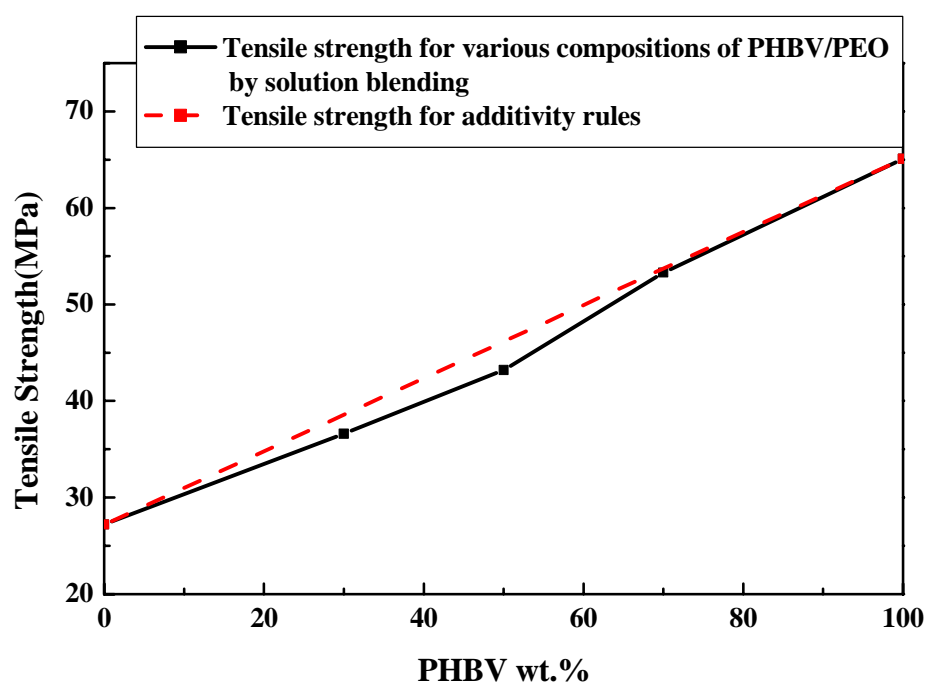


圖 5-54 PHBV/PEO 聚摻合物之抗張強度對 PHBV 組成成分圖
(solution blending)

第六章、結論與建議

此研究利用融溶混煉法製備 PHBV/PCL 與 PHB/PCL，並分別以融溶混煉法與共溶劑法製備 PHBV/PEO 聚摻合物。由 DSC、SEM 相圖與 DMA 分析，可得知 PHBV/PCL 與 PHB/PCL 聚摻合物為不相容性系統，PHBV/PEO 聚摻合物為部份相容性系統。流變測試中，PHBV/PCL 與 PHB/PCL 聚摻合物其模數皆呈現互補的狀態，以共溶劑法製備之 PHBV/PEO 摻合比為 70/30 時其模數與純 PHBV 很接近，這是 PHBV/PEO 相容性的表現；利用融溶混煉法製備 PHBV/PEO 聚摻合物，其模數有很大的下降，而且其他機械性質也不佳，這是因為混煉過程其分子量有很大下降的因素。零剪率黏度對組成成分圖，PHBV/PCL 與 PHB/PCL 聚摻合物呈現負偏差，PHBV/PEO 聚摻合物呈現正偏差，表示 PHBV 與 PEO 間具有一定的作用力與相容性。DMA 分析中，PHB(V)補足了 PCL 與 PEO 在常溫固態時的模數較低的缺點。

建 議

PHB(V) /PCL 聚摻合系統，由於其屬不相容系統，所以對於機械性質的補強程度很有限，未來可尋找適合的偶合劑或是將 PCL 接枝改質，來增進 PHB(V)與 PCL 相界面間的作用力。在 PHBV/PEO 系統中，建議使用共溶劑法來製備，可以有較好的機械性質。最後，由於 PHB(V)之加工溫度範圍狹小，所以在製程中需要很小心的控制溫度，以減少 PHB(V)分子量的下降，而降低其機械性質。

第七章、參考文獻

1. 吳文娟，”有機資源再利用及生物可分解塑膠”，*飼料工業季刊*，第 56 期，P.24~41。
2. G. Griffin, “Chemistry and technology of biodegradable polymers”,
London : Chapman and Hall, P.48~96(1994).
3. 郭文法，*工業材料*，第 125 期(1997)。
4. William F.Smith , “Composite material” , *Materials Science and Engineering* , 2nd , P.593~655(1986)。
5. 吳仁傑，*工業材料*，第 125 期，P.115(1997)。
6. 林建中，”高分子加工學”，文京出版(1998)。
7. E. R. Howells, *Chemistry and Industry*, v.7, P.508(1982).
8. M. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka, K. Soga, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.28, P.330(1998).
9. A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Muller, S. Henning,
“Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends“, *Polymer Testing*, v.21, P.665~674(2002).
10. Ioannis S. Polios, Maria Soliman, “Late Stages of Phase Separation in

- Binary Polymer Blend Studied by Rheology, Optical and Electron Microscopy, and Solid State NMR”, *Macromolecules*, v.30, P.4470~4480 (1997).
11. J. Huitric, P. Médéric, “Influence of Composition and Morphology on Rheological Properties of Polyethylene/Polyamide Blends”, *Polymer*, v.39, P.4849~4856 (1998).
12. 周政坤, “聚烯烴摻合物的固態以及熔態相容性比較研究”, 碩士論文, 淡江大學化工所, (1998)。
13. D. J. Walsh, J. S. Higgins, and A. Maconnachie, “*Polymer Blends and Mixture*”, Martinus Nijhoff, Dordrecht Netherlands, P.38~67(1985).
14. M. Avella, E. Martuscelli, “Poly-D(-)(hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends : phase diagram, thermal and crystallization behaviour”, *Polymer*, v.29, P.1731~1737(1988).
15. P. Greco, E. Martuscelli, “Crystallization and thermal behaviour of poly-D(-)(hydroxybutyrate)-based blends”, *Polymer*, v.30, P.1475~1483 (1989).
16. N. Lotti, M. Pizzoli, G. Ceccorulli, M. Scandola, “Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates”, *Polymer*, v.34, P.4935~4941(1993).

17. E. D. Paglia, P. L. Beltrame, "Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-)3-hydroxybutyrate)/poly(epichlorohydrin) blends", *Polymer*, v.34, P.997~1001(1993).
18. 張連來, 劉先模, "PHB 與 PCL、PECL 可生物降解高分子共混體系的研究", *高分子材料科學與工程*, n.1, P.64~68(1994).
19. H. J. Choi, S. H. Park, J. S. Yoon, H-S. Lee, S, J, Choi, "Rheological study on poly-D(-)(3-hydroxybutyrate) and its blends with poly(ethylene oxide)", *Polymer Engineering and Science*, v.35,P.1636~1642(1995).
20. P. Xing, X. Ai, L. Dong, Z. Feng, "Miscibility and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol) blends", *Macromolecules*, v.31, P.6898~6907(1998).
21. Mal-N. Kim, Ae-R. Lee, Kwang-H. Lee, In-J. Chin, Jin-S. Yoon, "Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate) or poly(ethylene oxide)", *European Polymer Journal*, v.35, P.1153~1158(1999).
22. J. Kim, T. K. Shin, H. J. Choi, M. S. Jhon, "Miscibility of biodegradable synthetic aliphatic polyester and poly(epichlorohydrin) blends", *Polymer*, v.40, P.6873~6876(1999).

23. T. K. Shin, H. J. Choi, M. S. Jhon, "Miscibility of biodegradable aliphatic polyester and poly(vinyl acetate) blends", *Journal of Applied Polymer Science*, v.77, P.1348~1352(2000).
24. X. Shuai, Y. He, Yang-H. Na, Y. Inoue, "Miscibility of block copolymers of poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) with poly(3-hydroxybutyrate) as well as the compatibilizing effect of these copolymers in blends of poly(ϵ -caprolactone) and poly(3-hydroxybutyrate)", *Journal of Applied Polymer Science*, v.80, P.2600~2608(2001).
25. M. J. Chee, J. Ismail, C. Kummerlowe, H. W. Kammer, "Study on miscibility of PEO and PCL in blends with PHB by solution viscometry", *Polymer*, v.43, P.1235~1239(2002).
26. 許鴻淵, 尹維松, 蔣淑芬, 楊建俊, "新塑膠時代的來臨", 美國穀物飼料協會(1995)。
27. 洪世淇, "Future Prospect of Biodegradable Plastics : Technology and Market", *Green Technology*, (2000)。
28. 李素菁, "Present Status of Development of Biodegradable Plastics", *Global Tech News*, v.52, (2000)。
29. M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott, E.

- Chiellini, "Biodegradable Polymers and Plastics", (1992).
30. C. Abe, Y. Nakamura, Y. Doi, "New bacterial copolyesters of 3-hydroxyalkanoates and 3-hydroxy- ω -fluoroalkanoates produced by *Pseudomonas oleovorans*, *Polymer Communications (Guildford, England)*, v.31, P.404~406(1990).
31. M. H. Choi, S. C. Yoon, "Polyester biosynthesis characteristics of *Pseudomonas citronellolis* grown on various carbon sources, including 3-methyl-branched substrates", *Applied and Environmental Microbiology*, v.60, P.3245~3254(1994).
32. J. M. Curley, B. Hazer, R. W. Lenz, R. C. Fuller, "Production of poly(3-hydroxyalkanoates) containing aromatic substituents by *Pseudomonas oleovorans*", *Macromolecules*, v.29, P.1762~1766 (1996).
33. K. Fritzsche, R. W. Lenz, R. C. Fuller, "An unusual bacterial polyester with a phenyl pendant group", *Makromol. Chem.*, v.191, P.1957~1965(1997).
34. J. J. Song, S. C. Yoon, "Biosynthesis of novel aromatic copolyesters from insoluble 11-phenoxyundecanoic acid by *Pseudomonas putida* BM01", *Applied and Environmental Microbiology*, v.62,

- P.536~544(1996).
35. A. Steinbuchel, H. E. Valentin, "Diversity of bacterial poly-hydroxyalkanoic acid", *FEMS Microbiology Letters*, v.128, P.219~228(1995).
 36. H. Brandl, R. A. Gross, R. W. Lenz, R. C. Fuller, "Plastics from bacteria and for bacteria", *Biochem. Eng.*, v.41, P.77~93(1990).
 37. A. Steinbuchel, B. Fuchtenbusch, "Bacterial and other biological systems for polyester production", *Tibtech*, v.16, P.419~427(1998).
 38. M. Zinn, B. Witholt, T. Egli, "Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate", *Advanced drug delivery reviews*, v.53, P.5~21(2001).
 39. Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka, K. Soga, *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.28, P.330~334(1998).
 40. T. L. Bluhm; G. K. Hamer; R. H. Marchessault, "Isodimorphism in bacterial poly (β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)" *Macromolecules*, v.19, P.2871~2876(1986).
 41. S. Bloembergen, D. A. Holden, "Ring flips as a probe of the structure of polyanilines", *Macromolecules*, v.22, P.1669~1675 (1989).
 42. T. L. Bluhm; G. K. Hamer; R. H. Marchessault, "Isodimorphism in

- bacterial poly (β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)”
Macromolecules, v.19, P.2871~2876(1986).
43. M. Yasin, S. J. Holland, B. J. Tighe, “Polymers for biodegradable medical devices : V. Hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers: effects of polymer processing on hydrolytic degradation”, *Biomaterials* , v.11 , P.451~454 (1990).
44. S. Gogolewski; M. Jovanovic; S. M. Perren; J. G. Dillon; M. K. Hughes, “Tissue response and in vivo degradation of selected polyhydroxyacids: polylactides (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/VA)”, *Journal of Biomedical Materials Research* , v.27 , P.1135~1148(1993).
45. C. W. Pouton, S. Akhtar, “Biosynthetic polyhydroxyalkanoates and their potential in drug delivery”, *Advanced drug delivery reviews*, v.18 , P.133~162(1996).
46. Byung Kyu Kim, “Miscible and Immiscible Blends of ABS with PMMA. I. Morphology and Rheology”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.47, P.295~304 (1993).
47. C. D. Han, “Criteria for Rheological Compatibility of Polymer Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, P.4431~4454

- (1985).
48. Y. Kumagai, Y. Doi, “Enzymatic degradation and morphologies of binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with poly(ϵ -caprolactone), poly(1,4-butylene adipate and poly(vinyl acetate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v.36, P.241~248(1992).
49. L. A. Utracki, “On the Viscosity-concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends”, *Journal of Rheology*, v.35, P.1615~1637 (1991).
50. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, New York, Hanser Publishers, (1989).
51. 巫靜安, “高分子材料流變學導論”, 化學工業出版社,(1994).
52. C. D. Han, “Rheological behavior of Polymer Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 29, P.2205~2229 (1984).
53. A. P. Plochocki, “Melt Rheology of Polymer Blends The Morphology Feedback”, *Polymer Engineering and Science*, v.23, P.618-626(1983).
54. P. Scholz, D. Froelich, and R. Muller, “Viscoelastic Properties and Morphology of Two-Phase Polypropylene/Polyamide 6 Blends in the Melt. Interpretation of Results With an Emulsion Model”, *Journal of Rheology*, v.33, P.481~499 (1989).

55. Fujiyama, "Rheological Properties of Polypropylene/High-Density Polyethylene Blend Melts. II. Dynamic Viscoelastic Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v.42, P.481~488 (1991).
56. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, (1981).
57. P. J. Barham, A. Keller, "The relationship between microstructure and mode of fracture in polyhydroxybutyrate", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.24, P.69~77(1986).
58. J. Wang, M. K. Cheung, Y. Mi, "Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly(caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and ¹³C solid state NMR", *Polymer*, v.43, P.1357~1364(2002).
59. A. M. Rocco, R. P. Pereira, M. I. Felisberti, "Miscibility, crystallinity and morphological behavior of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether-maleic acid), *Polymer*, v.42, P.5199~5205(2001).
60. D. J. Walsh, J. S. Higgins, "Compatibility of PMMA and chlorinated polyethylene", *Polymer*, v.23, P.336(1982).

計畫成果自評

本研究成果與原計畫內容大致相符，已成功製備PHB(V)/PCL, PHB(V)/PEO聚摻合材料，並探討其應用加工條件。雖然無法證實PHA為非常適合加工應用之生物可分解材料，但我們已初步瞭解其加工之限制與條件。本研究結果很適合於學術期刊發表，並開始著手進行。

可供推廣之研發成果資料表

可申請專利

☒ 可技術移轉

日期：93 年 12 月 01 日

國科會補助計畫	計畫名稱：生物可分解塑膠 PHBV/PCL 聚摻合物之形態結構以及加工性質研究 計畫主持人： 林國廣 計畫編號：NSC 92-2621-Z-032-002- 學門領域：高分子
技術/創作名稱	
發明人/創作人	
技術說明	PHB(V)/PCL 聚摻合物，由於其屬不相容系統，所以對於機械性質的補強程度很有限，未來可尋找適合的偶合劑或是將 PCL 接枝改質，來增進 PHB(V)與 PCL 相界面間的作用力。在 PHBV/PEO 系統中，建議使用共溶劑法來製備，可以有較好的機械性質。最後，由於 PHB(V)之加工溫度範圍狹小，所以在製程中需要很小心地控制溫度，以減少 PHB(V)分子量的下降，而降低其機械性質。
	It seems to be possible to improve the thermal, mechanical properties and the processability of PHA by blending with another biodegradable polymer PCL or PEO.
可利用之產業及 可開發之產品	高單價之生醫材料，如人造皮膚、藥物釋放控制。。。等。
技術特點	生物可分解塑膠 PHA 之改質及其加工應用
推廣及運用的價值	開發兼具環保以及生醫應用之新材料

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。
2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。
3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。